Veränderung der Absorption von Gläsern im ultravioletten Gebiet unter dem Einfluß von ultravioletter Strahlung verschiedener Wellenlängen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Von
ALFRED ZINCKE
aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 1937.
Tag der Promotion: 11. Februar 1938.

Druck: Martin Philipsen, Berlin

N 104

Referenten: Prof. Dr. A. Wehnelt
Prof. Dr. H. Stuart

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. **Einleitung.** Aufgabenstellung 5

II. **Versuchsvorbereitung.**

A. Herstellung der Gläser 9

B. Bestrahlungsapparate 13

C. Durchlässigkeitsmessungen; Photographien 17

III. **Bestrahlungen und Durchlässigkeitsmessungen.**

A. Einstoffgläser.

1. B_2O_3-Glas 18

2. GeO_2-Glas 18

B. Zweistoffgläser 19

1. Bestrahlung mit ungefiltertem und nicht spektral zerlegtem Hg-Licht 19

2. Bestrahlung mit spektral zerlegtem oder gefiltertem Hg-Licht 21

a) mit Strahlung einzelner Wellenlängen oder Wellenlängenbündel im Gebiet zwischen 230 und 365 $m\mu$ 21

b) mit Gesamtstrahlung von größerer Wellenlänge als 230 $m\mu$ 24

c) mit Gesamtstrahlung von größerer Wellenlänge als 200 $m\mu$ 25

d) mit Gesamtstrahlung unter Erhöhung der Intensität bestimmter kleiner Wellenlängenbereiche gegenüber der Intensität der anderen Wellenlängengebiete 25

e) mit Strahlung einzelner Wellenlängen oder Wellenlängenbündel im Gebiet zwischen 200 und 230 $m\mu$ 26

C. Dreistoffgläser 28

D. Mehrstoffgläser (technische Gläser) 29

IV. **Erörterung der Ergebnisse** 31

V. **Zusammenfassung** 36

I. Einleitung.

Aufgabenstellung.

Wie allgemein bekannt ist, ändern viele organische und anorganische Stoffe und mit ihnen Gläser unter der Einwirkung von kurzwelliger Strahlung ihre spektrale Absorption. Diese Änderung tritt sowohl im ultravioletten als auch im sichtbaren Gebiet auf. Der ursprüngliche Zustand kann häufig durch Bestrahlung mit Licht längerer Wellenlängen und durch Erwärmung wieder hergestellt werden. Es ist auch möglich, daß sich der ursprüngliche Zustand im Dunkeln von selbst wieder einstellt. Mit der Änderung der Absorption in der einen oder anderen Richtung sind oft Erscheinungen z. B. der Fluoreszenz oder Phosphoreszenz verbunden.

Bei der Durchsicht der Arbeiten, die sich mit den Veränderungen des Absorptionsverlaufes von Gläsern hauptsächlich im ultravioletten Gebiet beschäftigen, bemerkt man, daß die Wirkungen bestimmter Bestrahlungen, unter denen die Absorption verändert wird, nicht bei allen Gläsern die gleichen sind[1]).

Die Untersuchungen, bei denen mit der Strahlung der Hg-Entladung, des Kohlebogens oder der Sonne gearbeitet wurde, haben über die recht unübersichtlich verlaufenden Alterungserscheinungen wenig Klarheit geben können, da hierbei sowohl kompliziert zusammengesetzte Gläser, deren Zusammensetzung nicht genügend definiert war, als auch polychromatische — nur vereinzelt mit Hilfe von Filtern begrenzte Strahlung — benutzt wurde.

Die ersten, die über diese Versuche hinausgegangen sind und die das zur Bestrahlung von Glas benutzte Licht genau definiert haben, sind

[1]) Literatur hauptsächlich bis 1930 in: Eitel, Pirani, Scheel, Glastechn. Tabellen im Kapitel über „Ultraviolettdurchlässigkeit", S. 451 f.

Coblentz und Stair[2]). Verff. altern und regenerieren Gläser zunächst mit Hilfe von Filteranordnungen und später mit spektral zerlegtem Licht. Sie machten ihre Beobachtungen an einem technischen Glas, nämlich Vitaglas, wobei sie die Wellenlängen 254 bis 405 $m\mu$ zur Bestrahlung benutzten und fanden: Je kürzer die Wellenlänge ist, mit der bestrahlt wird, desto geringer wird die Durchlässigkeit im Gebiet 270 bis 380 $m\mu$, die sich einstellt. Jeder Wellenlänge scheint ein bestimmter Gleichgewichtszustand der sich abspielenden photochemischen Reaktionen zu entsprechen. Vor dieser Veröffentlichung wiesen schon Eckert und Schmidt[3]) auf die Möglichkeit hin, daß photochemische Änderungen im Glas unter ähnlichen Begleiterscheinungen verlaufen könnten, wie die durch Pohl und Mitarbeiter erforschten Bestrahlungsänderungen in Alkalihalogeniden. Sie gaben an, daß an einem cerhaltigen Glas analoge Beobachtungen gemacht werden können, doch ist aus dieser Angabe noch nicht zu ersehen, wie weit eine Ähnlichkeit vorhanden ist. Die angedeutete Untersuchung ist anscheinend — wie angegeben wird — wegen der experimentellen Schwierigkeiten nicht weiter verfolgt worden.

Die Minderung der UV-Durchlässigkeit von Gläsern bei der Bestrahlung wird von vielen Forschern dem Übergang des im Glase vorhandenen zweiwertigen Eisens in dreiwertiges zugeschrieben[4]) [5]) [6]) [7]) [8]). Es wurde festgestellt, daß reduzierend geschmolzene Gläser mehr altern als oxydierend geschmolzene[8]) [9]). (Analysen über den verschiedenen FeO- oder Fe_2O_3-Gehalt hat man an Gläsern bisher nur im unbestrahlten Zustand gemacht[9]), während man die Veränderung durch Bestrahlung noch nicht durch chemische Analysen festgelegt hat.)

Im Gegensatz hierzu sind Coblentz und Stair[2]) der Ansicht, daß sich in dem von ihnen besonders beobachteten Na_2O-CaO-SiO_2-Glas die photochemischen Reaktionen im Grundglas abspielen und nicht in Reaktionen der Verunreinigungen, z. B. der Eisenoxyde, zu suchen sind. Sie schreiben dem Eisen nur eine geringe zusätzliche Wirkung zu. Verfasser stellten weiter fest, daß ein Na_2O-CaO-SiO_2- und ein Na_2O-SiO_2-Glas bei Bestrahlung mit UV altern, ein K_2O-CaO-SiO_2-Glas dagegen nicht. Sie folgern hieraus die Lichtempfindlichkeit der Na-Verbindung.

---

[2]) Coblentz und Stair, Bur. Stand. J. Res. 13 (1934), S. 773.
[3]) Eckert und Schmidt, Glastechn. Ber. 10 (1932), S. 150.
[4]) English. Ref. Sprechsaal 62 (1929), S. 63.
[5]) Hoffmann, Sprechsaal 65 (1932), S. 591.
[6]) F. Fuwa Ref. Glastechn. Ber. 11 (1933), S. 426.
[7]) Hoffmann, Glastechn. Ber. 12 (1934), S. 53.
[8]) Rüttenauer, Sprechsaal 61 (1928), S. 453, 467.
[9]) Starkie und Turner, J. Soc. Glass Technol. 12 (1928), S. 306, 324.

Sugie[10]) machte eine Beobachtung, die einen Unterschied im Verhalten eines K_2O-CaO-SiO_2- und eines Na_2O-CaO-SiO_2-Glases brachte. Ein Na_2O-CaO-SiO_2-Glas mit 0,004—10% Fe_2O_3 zeigte reduzierend geschmolzen eine andere Durchlässigkeit als oxydierend geschmolzen, während dies bei einem K_2O-CaO-SiO_2-Glas nicht der Fall war.

In diesem Zusammenhang mögen noch die Untersuchungen von Hoffmann[11]) erwähnt werden, die sich auf Bestrahlungsänderungen von einfach zusammengesetzten Gläsern im Sichtbaren beziehen. Verf. stellte fest, daß Gläser der Zusammensetzung $R_2O \cdot a\ SiO_2$, wo R = Natrium oder Kalium und a = 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht verschiedene Farben annehmen. Die beobachteten Farben sind bei

a = 1 oder 2	lila	für Na und K
a = 3	graugelblich bis oliv	für Na
a = 4	grüngrau bis bläulich	für Na
a = 3 oder 4	rotbraun, stellenweise grau	für K

Ein zusätzlicher CaO-Gehalt brachte im Fall eines Karbonatglases eine braune bis gelblichbraune Färbung mit sich.

Eigene und fremde Alterungsbeobachtungen an technischen Gläsern verschiedenster Zusammensetzung, deren Reinheitsgrad nicht genau angegeben wird, führten Hoffmann[7]) zu der Behauptung, daß man zur Minderung der Alterung außer der Meidung „höherer Eisenkonzentrationen" auch die Meidung „stark basischer Glaszusammensetzungen", „allzu großer Kieselsäurekonzentrationen" und „komplizierter Glaszusammensetzungen" anstreben müsse.

Als letztes muß noch die Wirkung von Röntgen- und Radiumstrahlen auf Gläser berücksichtigt werden. Man fand, daß diese zum Teil eine stärkere, zum Teil eine andere Wirkung im Vergleich zu der UV-Strahlung hervorrufen[12]) [13]) [14]). Gläser, die Alkali- oder Baryt-Bestandteile hatten, wurden bräunlich oder gräulich[14]). Die Verfärbungen nahmen mit sinkendem Alkaligehalt ab[13]). Aber auch Quarzglas verfärbt sich.

---

[7]) siehe S. 6.
[10]) Sugie Ref. Ceramic Abstr. 7 (1928), S. 225.
[11]) Hoffmann, Glastechn. Ber. 11 (1933), S. 11.
[12]) Tool und Stair, Bur. Stand. J. Res. 7 (1931), S. 357.
[13]) Schmidt, Glastechn. Ber. 10 (1932), S. 150.
[14]) Hoffmann, Sprechsaal 64 (1931), S. 316.

Als Grund wurde die Zertrümmerung der polymeren Quarzmolekel angegeben[14]). Violette Quarzfärbung wurde dem Eisen- und Titangehalt zugeschrieben. Bei den Alkali- und Quarzfärbungen spricht Hoffmann von der Bildung kolloidalen Metalls.

Für die Veränderung von Gläsern durch UV-Bestrahlung werden, wie im Vorausgegangenen angeführt, in der Literatur die Ausdrücke „Alterung" und „Regenerierung" gebraucht. Der Ausdruck „Alterung" wird mit der Vorstellung verbunden, daß ein frisch hergestelltes Glas durch UV-Bestrahlung in seiner Durchlässigkeit verschlechtert wird. Der Ausdruck „Regenerierung" wird für eine Rückgängigmachung dieser Verschlechterung angewandt, die nachträglich entweder durch Bestrahlung mit längerwelligem Licht, aber auch durch Temperaturbehandlung erfolgen kann. Da, wie sich aus dem Folgenden ergibt, die in dieser Arbeit beschriebenen Beobachtungen zeigen, daß bei frisch hergestellten Gläsern eine UV-Bestrahlung die Wirkung haben kann, daß die UV-Durchlässigkeit in gewissen Gebieten verringert und gleichzeitig in anderen erhöht werden, scheint es nicht mehr angebracht, den Ausdruck „Alterung", der, wie gesagt, bisher stets mit dem Begriff einer Verschlechterung verbunden wird, weiter zu benutzen. Dieselben Erwägungen gelten für den Ausdruck „Regenerierung".

Andeutungen in der oben erwähnten Arbeit von Coblentz und Stair und auch eigene Beobachtungen wiesen darauf hin, daß die Erscheinungen bei anders zusammengesetzten Gläsern als den bisher besprochenen andere sind, so daß z. B. nach den Beobachtungen am Vitaglas in bezug auf die Wirkung verschiedener Wellenlängen bei der Bestrahlung keine sicheren Voraussagen für das Verhalten von Gläsern aus anderen Bestandteilen gemacht werden können. Schon aus dem photochemischen Absorptionsgesetz von Grotthus und Draper ist dies zu folgern.

Um etwas allgemeiner gültige Grundlagen für die Beurteilung photochemischer Veränderungen in Gläsern zu gewinnen, schien es wichtig, Bestrahlungsversuche an Gläsern nach folgenden Gesichtspunkten auszuführen.

1. Verwendung von Gläsern einfacher Zusammensetzung, deren geringe Verunreinigungen an Eisen- und Titanoxyd möglichst genau bekannt sind, und zwar
   a) von Einstoffgläsern,
   b) von Zweistoffgläsern,
   c) von Dreistoffgläsern.

[14]) siehe S. 7.

2. Verwendung von Vielstoffgläsern (technischen Gläsern) zum Vergleich und als Anwendung.
3. Verwendung von spektral zerlegtem oder in anderer Weise gut definiertem Licht zur Bestrahlung.

Die größte Beachtung finden in dieser Arbeit die Zweistoffgläser, da wohl anzunehmen ist, daß die Kenntnis ihres Verhaltens wenigstens für gut UV-durchlässige, farblose Gläser von wesentlicher Bedeutung ist.

II. Versuchsvorbereitung.

A. Herstellung der Gläser.

Die Gläser wurden aus reinen Rohstoffen erschmolzen, deren Fe_2O_3- und TiO_2-Gehalt bekannt war. Es kamen zur Verwendung folgende Chemikalien mit den in Tafel 1 angegebenen Verunreinigungen.

Tafel 1.

Rohstoffe	Verunreinigungen	
SiO_2 gef. aus Wasserglas	0,0005% Fe_2O_2	0,0005% TiO_2
Na_2CO_3	0,0005% „	etwa 0,0001% „
K_2CO_3	0,0002% „	„ 0,0001% „
$SrCO_3$	etwa 0,0005% „	„ 0,0001% „
$BaCO_3$	„ 0,0006% „	„ 0,0001% „
H_3BO_3	0,0004% „	„ 0,0001% „
$CaCO_3$	0,0005% „	„ 0,0001% „
GeO_2	< 0,0001% „	< 0,0001% „

Diese Rohstoffe wurden zum Teil in dieser Reinheit aus dem Handel bezogen, zum Teil wurden sie einer Nachreinigung unterworfen oder (wie beim GeO_2) aus Erz gewonnen.

Die bei den einzelnen Glassätzen angegebenen größeren Beimengungen von Fe_2O_3 und TiO_2 wurden in Form von Lösungen beim Mischen des Glassatzes zugegeben. Benutzt wurden Lösungen von dreiwertigem Eisen und vierwertigem Titan in verdünnter Schwefelsäure. Folgende Gläser wurden hergestellt und untersucht:

Tafel 2.

Nr.	Glasart	Absichtliche Zusätze in Gew. %	Ofenart	Schmelzgefäß Tiegel aus
A. Einstoffgläser.				
11	B_2O_3	—	elektr. Ofen	Al_2O_3
12	„	0,01 Fe_2O_3	„	„
13	„	0,01 TiO_2	„	„
21	GeO_2	—	Gasofen	„
B. Zweistoffgläser.				
111	20 Mol SiO_2 • 4 Mol Na_2O	—	Gasofen	Al_2O_3
112	„ „	0,01 Fe_2O_3	„	„
113	„ „	0,01 TiO_2	„	„
114	„ „	0,01 Fe_2O_3 + 0,01 TiO_2	„	„
121	20 Mol SiO_2 • 2,5 Mol K_2O	—	elektr. Ofen	Pt
122	„ „	0,01 Fe_2O_3	Gasofen	Al_2O_3
123	„ „	0,01 TiO_2	„	„
124	„ „	0,01 Fe_2O_3 + 0,01 TiO_2	„	„
125*)	„ „	0,1 Fe_2O_3	elektr. Ofen	Pt
126	20 Mol SiO_2 • 3 Mol K_2O	—	„	„
127	20 Mol SiO_2 • 4 Mol K_2O	—	Gasofen	Al_2O_3
131	20 Mol SiO_2 • 10,5 Mol SrO	—	Gasofen	Al_2O_3
132	„ „	0,01 Fe_2O_3	„	Pt
133	„ „	0,01 TiO_2	„	Al_2O_3
134	„ „	0,01 Fe_2O_3 + 0,01 TiO_2	„	„
135	„ „	—	„	Pt

(Fortsetzung Tafel 2.)

Nr.	Glasart	Absichtliche Zusätze in Gew. %	Ofenart	Schmelzgefäß Tiegel aus
141	20 Mol SiO_2 • 7,5 Mol BaO	—	Gasofen	Al_2O_3
142	„ „	0,01 Fe_2O_3	elektr. Ofen	Pt
143	„ „	0,01 TiO_2	Gasofen	Al_2O_3
144	„ „	0,01 Fe_2O_3 + 0,01 TiO_2	„	„
145	„ „	0,01 TiO_2	„	Pt
146	„ „	—	elektr. Ofen	„

C. Dreistoffgläser.

Nr.	Glasart					
151	20 Mol SiO_2 •	4	Mol Na_2O •	4,2	Mol CaO	elektr. Ofen, Pt
152	20 Mol SiO_2 •	2,5	Mol K_2O •	4,2	Mol CaO	„ „
153	20 Mol SiO_2 •	10,5	Mol SrO •	4,2	Mol CaO	„ „
154	20 Mol SiO_2 •	7,5	Mol BaO •	4,2	Mol CaO	„ „
155	20 Mol SiO_2 •	2,5	Mol K_2O •	4,2	Mol CaO	Gasofen, Al_2O_3
156	20 Mol SiO_2 •	7,5	Mol BaO •	4,2	Mol CaO	„ „

D. Mehrstoffgläser. Zusammensetzung in Molprozenten.

Nr.	70 – 90 %	50 – 70 %	10 – 25 %	je 0 – 10 %	Bemerkungen
211	SiO_2	–	Na_2O	K_2O, CaO, ZnO, B_2O_3	Gew. % 0,05 CoO 0,35 CoO; Al_2O_3-Tiegel elektr. Ofen
212	„	–	„	„ „ „ „	
213	„	–	„	„ „ „ „	
221	–	SiO_2	B_2O_3	Na_2O, K_2O, Al_2O_3	— 0,01 TiO_2; Pt-Tiegel elektr. Ofen
222	–	„	„	„ „ „	
223	–	SiO_2	K_2O	Na_2O, CaO, B_2O_3, Al_2O_3	techn. Glas aus sorgfältig gereinigten Rohstoffen
224	SiO_2	–	B_2O_3	K_2O, Al_2O_3	techn. Glas aus techn. reinen Rohstoffen
225	–	SiO_2	Na_2O	K_2O, MgO, CaO, BaO, Al_2O_3	

*) Bei diesem Glas wurde das Eisen nicht in gelöster Form, sondern als festes Fe_2O_3 dem Glassatz beigemengt.

Die Gemenge wurden, wie in der Zahlentafel 2 angegeben ist, im Al_2O_3- oder Pt-Tiegel geschmolzen. Es wurde zur Herstellung der Ein- und Zweistoffgläser im allgemeinen mit Al_2O_3-Tiegeln gearbeitet. Da jedoch die einzelnen Schmelzen mit höher werdender Temperatur die Tiegelmasse lösten, wurden einige Kontrollschmelzen in Pt-Tiegeln hergestellt, ohne daß ein Einfluß der geringen Al_2O_3-Menge auf das photochemische Verhalten von Glas bei den späteren Untersuchungen festgestellt werden konnte. Die Dreistoffgläser lösten wegen ihres Ca-Gehaltes die Tiegelmasse so stark, daß gefürchtet werden mußte, die Ergebnisse würden durch zu großen Al_2O_3-Gehalt beeinflußt, deshalb wurden diese Gläser hauptsächlich im Pt-Tiegel hergestellt. Die Temperaturen lagen je nach der Art des Glases und Tiegels zwischen 1100° und 1600°. Sowohl elektrisch geheizte Innen- und Außenwicklungsöfen als auch Gasgebläseöfen (Heinecke-Kapselofen für Gasgebläsefeuerung des Laboratoriums für Tonindustrie und Oberflächenverbrennungsofen, Type S 1, der Staatlichen Porzellanmanufaktur) wurden verwendet. Die Flamme der Gasöfen war oxydierend eingestellt; der Schmelzraum der elektrischen Öfen enthielt Luft normaler Zusammensetzung.

Da die erschmolzenen Gläser verschiedenes Kristallisationsvermögen zeigten und die Glasplatten nach Möglichkeit so hergestellt werden sollten, daß keine großen Spannungen zurückblieben, wurden die einzelnen Schmelzen in den Al_2O_3-Tiegeln verschieden schnell abgekühlt. Das erstarrte Glas wurde entweder mit Tiegel oder (wenn es sich stürzen ließ) ohne Tiegel mit Hilfe einer rotierenden Eisenscheibe und Bikoritpulver zerschnitten. Es gelang, mit der Eisenscheibe Stücke von 2 bis 3 mm Dicke von einem Durchmesser von 30 bis 40 mm herzustellen. Die im Platintiegel hergestellten Gläser wurden in eine auf etwa 300° erhitzte Messingform gegossen und mit Hilfe eines Stempels flach gepreßt, so daß Stücke von 2 mm Stärke und bis zu 25 mm Durchmesser entstanden. Die nach diesen Verfahren hergestellten Rohglasplatten wurden auf einer Eisenscheibe mit Korund geschliffen und auf einem Tuch mit Pariser Rot poliert.

Die Borsäuregläser konnten nicht in dieser Weise poliert werden, da sie stark hygroskopisch waren. Sie wurden folgendermaßen behandelt: Nach dem Schleifen wurden sie auf einer im Sandstrahlgebläse mattierten Glasplatte hin und her bewegt. Hierbei wurde zuerst die dünne Oberflächenschicht des Borsäureglases, die schon Wasser aufgenommen hatte, abgeschabt und die rauhe Oberfläche der Schleifscheibe mit dem Borsäurepulver geglättet. Auf dieser so vorbereiteten Polierscheibe ließen sich Stücke in einer Haltevorrichtung verhältnismäßig gut polie-

ren. Durch schnellen Wechsel der zu polierenden Seite ließ sich vermeiden, daß die Politur auf einer Seite wieder blind wurde.

Hierauf wurde das fertiggestellte Stück schnell in einen für diesen Zweck hergestellten kleinen Quarzglastrog getan, der mittels eines besonderen Ansatzes luftleer gemacht werden konnte. Bei der Lagerung des B_2O_3-Stückes war es weniger wichtig, daß der Raum luftleer war, als daß es gelang, ihn möglichst schnell zu trocknen. Durch das Auspumpen wurde der größte Teil der Feuchtigkeitsmenge entfernt, der Rest wurde mittels Phosphorpentoxyd unschädlich gemacht.

B. Bestrahlungsapparate.

Für die Bestrahlung mit spektral zerlegtem Licht wurde ein lichtstarker Monochromator gebraucht. Da man im Gebiet stärkerer Absorption der für Prismen und Linsen zu verwendenden Stoffe Dispersion und Beleuchtungsstärke eines Monochromators nicht zugleich beliebig steigern kann (wegen der mit der Vergrößerung der Dispersion bei festem Öffnungswinkel und der mit der Vergrößerung des Öffnungswinkels bei fester Dispersion zusammengehenden Verlängerung des Weges in den absorbierenden Mitteln), wurde die Forderung aufgestellt, bei genügender Dispersion einen möglichst lichtstarken Apparat zu bauen.

Zu diesem Zweck wurde die Eignung bezüglich der Dispersion und Absorption von Wasser, Bergkristall und Quarzglas als Prismenstoff in Betracht gezogen. Zur Berechnung der brechenden Winkel der Prismen wurde für die drei Stoffe festgesetzt, daß die Wellenlänge 200 mμ (als kürzeste, die von vornherein für die Bestrahlung in Aussicht genommen wurde) bei kleinster Ablenkung einen Ein- und Austrittswinkel von etwa 60° aufwies. Es ergaben sich folgende Werte für die Prismenwinkel:

für Wasser etwa 75°,
für Bergkristall etwa 63°,
für Quarzglas etwa 68°.

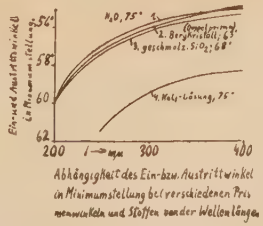


Bild 3. Abhängigkeit des Ein- bzw. Austrittswinkel in Minimumstellung bei verschiedenen Prismenwinkeln und Stoffen von der Wellenlänge

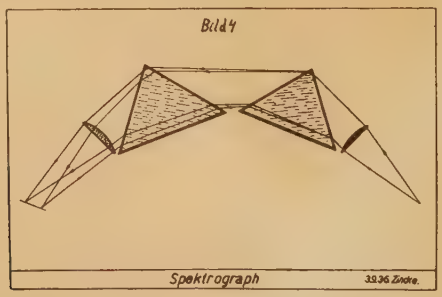
Bild 3 zeigt in Kurve 1, 2 und 3 die Abhängigkeit der Ein- oder Austrittswinkel von der Wellenlänge unter den genannten Bedingungen.

Wasser trennt also im Bereich von 200 bis 300 mμ unter diesen Voraussetzungen stärker als die anderen beiden Stoffe, während oberhalb 320 mμ Bergkristall besser trennt.

Wasser zeigt nun unterhalb 250 mμ eine bessere Durchlässigkeit als Bergkristall und Quarzglas, so daß selbst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei Verwendung eines Wasserprismas bei gleicher Trennung ein etwas größerer Weg durchstrahlt werden muß als bei den anderen genannten Stoffen, die Absorptionsverluste geringer werden. Dazu kommen als weitere Vorteile die auch bei größerem Rauminhalt der Prismen leicht zu erreichende Homogenität und die geringere Aufwendung bei der Anschaffung.

Da aber bei den vorliegenden Untersuchungen auch längere Wellenlängen als etwa 250 mμ gebraucht wurden, wurde für diese Zwecke statt des Wassers konzentrierte Natriumchloridlösung vorgesehen. Diese zeigt bei größerem Brechungskoeffizienten eine größere Dispersion. Es tritt also bei fester Einstellung der Optik durch die Auswechslung des destillierten Wassers gegen eine NaCl-Lösung eine Verschiebung des auszunutzenden Wellenlängenbereiches nach längeren Wellen ein. Bild 3 zeigt in Kurve 4 die an Hand von Spektrogrammen errechnete Wellenlängenabhängigkeit der Ein- und Austrittswinkel in der Minimumstellung eines Prismas von 75° brechender Kante aus fast gesättigter Kochsalzlösung.

Nach diesen Überlegungen wurde ein Apparat für die spektrale Zerlegung aus folgenden Teilen hergestellt (Bild 4):



Zwei Flüssigkeitsprismen (H_2O oder NaCl-Lösung) und zwei Quarzglaslinsen der Brennweite f etwa 88 mm für 250 mμ. Die Prismen waren durch zwei planparallele Quarzglasplatten (für den Durchgang des Lichtes) und drei mattierte Glasplatten begrenzt. Es wurde mit einer Öffnung von 1 : 2 bis 1 : 2,8 gearbeitet.

Bei den Versuchen wurden folgende Lampen verwendet:

Quarz-Quecksilberhochdruckbrenner

Art 1: Quecksilbernormallampen[15]),

Art 2: Quecksilberlampen für Beleuchtungszwecke Type HgH 500[16]) in einer Spezialausführung ohne schützenden Glaskolben.

Zn-Quarzbrenner[17]).

Eine Anzahl Photographien zeigen die mit dem beschriebenen Apparat bei verschiedenen Prismenfüllungen und Einstellungen erhaltenen Spektren (Bild 5†). Alle Spektrogramme wurden ohne Verringerung der Öffnung zum Teil auf Agfa-Normalplatten, zum Teil auf Tageslichtpapier aufgenommen. Man sieht, daß es nicht möglich ist, bei diesem Öffnungsverhältnis und unter den weiteren Voraussetzungen das ganze zur Verfügung stehende Spektrum zu gleicher Zeit auszunutzen.

Es ist bekannt, daß der Lichtstrom der Wellenlängen 230—365 $m\mu$ im Hg-Licht den der kürzeren Wellenlängen bei weitem übertrifft. Für die spektrale Zerlegung (Bild 4) wurde dies zur Kontrolle außer durch die genannten Photographien auch an Hand von Fluoreszenzbildern und durch quantitative Messungen mit einer Vakuumthermosäule mit Quarzfenster festgestellt.

Als letzte schwache kurzwellige Hg-Linie konnte mit den Prismen aus NaCl-Lösung etwa die bei 226 $m\mu$ beobachtet werden. Mit Hilfe der Wasserprismen konnte festgestellt werden, daß von 226 $m\mu$ an abwärts etwa bis 200 $m\mu$ ein Kontinuum vorliegt, das mit kürzer werdender Wellenlänge immer schwächer wird. In der Gegend von 200 $m\mu$ heben sich dann deutlich zwei Linien ab. Daß der Apparat auch in dem Gebiet 203—229 $m\mu$ einwandfrei arbeitet, ließ sich mit Hilfe des Zn-Spektrums zeigen.

Wegen der allzu geringen Intensität des Gebietes unterhalb 230 $m\mu$ wurde in den Abschnitten III, A, 2 und B, 2 anfangs nur mit Licht der Wellenlängen 230—365 $m\mu$ gearbeitet.

Da der Brechungskoeffizient von Wasser stark temperaturabhängig ist, wurden die Flüssigkeitsprismen in einen elektrisch geheizten Kasten

---

[15]) Krefft und Roessler und Rüttenauer, Zs. f. techn. Phys. 18 (1937), S. 20.
[16]) Osram-Liste 46, Dezember 1935.
[17]) Osram-Liste 52, Februar 1937.
† siehe am Ende.

gesetzt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Kontaktthermometers und Relais jeweils auf ± 0,5° geregelt.

Da bei den vorliegenden Versuchen mit wochenlangen Reihenbestrahlungen in einem engen Spektralgebiet gearbeitet wurde, trat die mit dem Wechsel der Flüssigkeiten verbundene Mehrarbeit bei der Justierung wenig in Erscheinung.

Während der monatelangen Versuche mit der NaCl-Lösung war eine Veränderung der inneren Wände der Hohlprismen zu beobachten. Auf den Quarzglasinnenflächen bildete sich teilweise unter der Einwirkung der Strahlung ein leichter matter Belag, der abpoliert werden konnte.

Bild 6

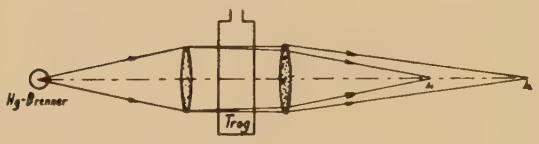
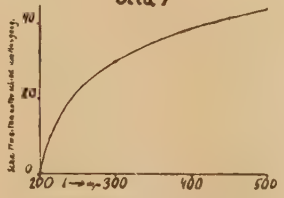


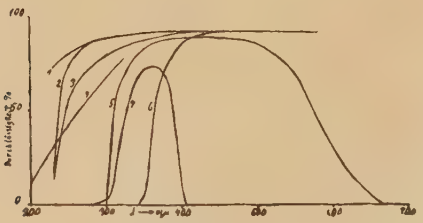
Abbildung ohne chromatische Korrektion

Bild 7



Abhängigkeit der Schnittweite von der Wellenlänge am Aufbau nach Bild 6 (Schnittweite für 200 mμ = Nullpunkt)

Bild 8.



Durchlässigkeit verschiedener Filter.

1. Quarzglastrog mit H_2O (d = 20 mm),
2. Quarzglastrog mit LiBr-Lösung in H_2O (etwa 0,0001 Mol LiBr in 1000 cm^3 H_2O; d = 20 mm),
3. desgl. nach 50 Std. Bestrahlung im Abstand von 130 mm von einem Quecksilberbrenner und nach zweiwöchentlicher Lagerung,
4. Quarzglastrog mit H_2O (d = 200 mm),
5. Quarzglastrog mit $CuSO_4$-Lösung in H_2O (etwa 57 g $CuSO_4$ in 1000 cm^3 H_2O; d = 20 mm),
6. Schott-Glas GG 2, 1 mm stark,
7. Schott-Glas UG 2, 2 mm stark.

Außer dem erwähnten Spektrographen wurde noch der Aufbau nach Bild 6 für die Bestrahlungen benutzt. Mit zwei einfachen Quarzglaslinsen wurde der Lichtbogen eines Quarz-Quecksilberbrenners der Art 2 (siehe Seite 15) in annähernd natürlicher Größe mit der Öffnung 1 : 5 bis 1 : 7 zwischen 200 und 700 mμ abgebildet. Auf diese Weise hatten längs der optischen Achse verschiedene Wellenlängen verschiedene Schnittweiten. Bild 7 zeigt die Abhängigkeit der Schnittweiten von der Wellenlänge am Ausgang dieses Apparates.

In Verbindung mit diesen Apparaten oder mit den genannten Lampen wurden für die Bestrahlungen noch eine Anzahl Filter benutzt, deren Durchlässigkeit Bild 8 zeigt.

C. Durchlässigkeitsmessungen; Photographien.

Die für die Untersuchung der Durchlässigkeit zugeschnittenen Glasstücke hatten eine Größe von 3 bis 4 mm $\times$ 6 bis 8 mm und wurden in einem Metallhalter, der eine Blende von 2,5 $\times$ 5 mm besaß, auf ihre Durchlässigkeit im ultravioletten Gebiet bis herunter zu 230 mμ an einem Quarz-Flußspat-Monochromator mit Na-Photozelle und dreistufigem Widerstandsverstärker untersucht[18]). Die Einrichtung gestattete, bei den verschiedenen Meßreihen ziemlich genau dieselbe Stelle einer bestimmten Probe zu treffen.

Für die Untersuchungen, bei denen es weniger auf die genaue Feststellung der Durchlässigkeit ankam als mehr auf die Festlegung der Abhängigkeit der Veränderungen (besonders der damit verbundenen Verfärbungen oder Entfärbungen im Sichtbaren) von der bestrahlenden Wellenlänge, wurden größere Stücke in der Dicke von etwa 1 mm hergestellt. Diese Stücke wurden in dem später beschriebenen Spektrographen mit dem interessierenden Teil des UV-Spektrums bestrahlt und die Verfärbung oder Entfärbung dann photographiert. Bei der Herstellung der Photographien wurde Wert darauf gelegt, daß immer die jeweils interessierenden Bestrahlungsveränderungen gut sichtbar gemacht wurden. Ein Vergleich der einzelnen Bilder untereinander gestattet keine Schlüsse auf die absolute Verfärbung.

[18]) Krefft und Pirani, Zs. f. techn. Physik 14 (1933), S. 393.

III. Bestrahlungen und Durchlässigkeitsmessungen.

A. Einstoffgläser.

1. B_2O_3-Glas.

Die B_2O_3-Gläser (Tabelle 2, Proben 11, 12 und 13) wurden in der Dicke von etwa 1 mm in einer Quarzglasküvette (siehe S. 13) mit ungefiltertem Hg-Licht bestrahlt. Das Glas befand sich in 150 mm Abstand von der Mitte eines Quecksilberbrenners der Art 1 (siehe S. 15). Bild 9 a, b, c† zeigt in den Punkten 1 und 2 die Durchlässigkeit der Gläser im unbestrahlten und bestrahlten Zustand. Es ist keine Veränderung zu beobachten. Die Durchlässigkeit ist verhältnismäßig gering, einmal wegen der sechs Flächen, an denen der Lichtstrom durch Oberflächenreflexion gemindert wird (aus diesem Grunde ist auch die Durchlässigkeit der leeren Quarzglasküvetten zusätzlich angegeben), dann wegen der nicht ganz einwandfreien Politur der Borsäurestücke. Hierauf wurden zwei Proben (Nr. 11 und 13) in dem Apparat nach Bild 6 an je einer bestimmten Stelle der optischen Achse bestrahlt*): Probe 13 an dem Schnittpunkt der Strahlen der Wellenlänge 230 mμ, an dem etwa das Gebiet 210—275 mμ bevorzugt konzentriert war, Probe 11 an der Stelle 210 mμ, an der etwa das Gebiet 195—230 mμ eine möglichst hohe Intensität aufwies. Auch diese Bestrahlungen brachten keine Veränderung mit sich (Bild 9 a, b, c; Kurve 3†). Hiernach wurde auf die Anwendung monochromatischen Lichtes bei der Bestrahlung verzichtet.

2. GeO_2-Glas.

Ein Stück GeO_2-Glas ohne absichtliche Zusätze (Probe 21) in der Dicke von 0,34 mm wurde mehrmals hintereinander mit dazwischen liegenden Messungen der Durchlässigkeit, in ähnlicher Weise wie oben für das B_2O_3-Glas geschildert, im Abstand von 100 mm von der Lampe bestrahlt. Bei dieser Probe wurde schon nach vier Stunden eine erhebliche Verringerung der Durchlässigkeit beobachtet. Bei etwa 50 Stunden Bestrahlung war der Endzustand der Durchlässigkeitsänderung erreicht. In Bild 9 d† ist in Kurve 1 der unbestrahlte Anfangszustand, in Kurve 2 der genannte Endzustand durch Bestrahlung mit ungefiltertem Hg-Licht aufgezeichnet. Die Durchlässigkeit ist im Gebiet von etwa 280—400 mμ gesunken. Nachträgliche Bestrahlung mit 365 mμ

*) Dieser Versuch wurde für notwendig gehalten, da mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß bei der Bestrahlung mit dem Gesamt-Hg-Licht zwei in verschiedener Richtung wirkende Wellenlängen oder Wellenlängengebiete sich in ihren Wirkungen aufheben (siehe die Versuche mit den Zweistoffgläsern!).
† siehe am Ende.

macht die Änderung zum Teil rückgängig, wie Kurve 3 zeigt. Hierbei ist nicht kontrolliert worden, ob der Endzustand für diese Bestrahlungsänderung schon erreicht wurde, da es hier nur darauf ankam, die Wirkung dieser Strahlung qualitativ zu erfassen. Zum Schluß wurde die Probe mit 254 $m\mu$ bestrahlt. Kurve 4 gibt den Endzustand bei dieser Bestrahlung wieder. Die Durchlässigkeit ist wieder auf den Wert gesunken, den man auch mit ungefiltertem Hg-Licht erreicht hatte.

B. Zweistoffgläser.

Übersicht über den Gang der Untersuchungen.

Zunächst wurde festgestellt, ob die Zweistoffgläser durch Hg-Strahlung überhaupt photochemisch beeinflußt werden können. Es wurde eine Veränderung beobachtet. Dann wurde mit Licht eng begrenzter Wellenlängengebiete zwischen 230 und 365 $m\mu$ bestrahlt, da in diesem Gebiet die stärksten Hg-Linien liegen. Da hierbei keine merkliche Umwandlung in unbestrahlten Gläsern, sondern im Gegenteil durchweg eine Rückwandlung schon vorhandener Veränderungen erzielt wurde, wurden nun unter Erhöhung der Beleuchtungsstärke Glasproben durch ein Filter hindurch, das die Strahlung etwa unterhalb 230 $m\mu$ vollständig absorbierte, mit dem übrig bleibenden Teil der Hg-Strahlung belichtet. Als wieder keine Umwandlung eintrat, wurde unter Benutzung eines Filters, das UV-Licht bis etwa 200 $m\mu$ herunter durchließ, bestrahlt. Hier trat eine starke Veränderung ein. Demnach hat also Strahlung des Wellenlängengebietes 200—230 $m\mu$ eine photochemische Wirkung auf diese Gläser. Um diesen Befund auf andere Art zu prüfen, wurde der Hg-Lichtbogen mit Hilfe einfacher Quarzglaslinsen auf dem zu untersuchenden Glasstück abgebildet. An Hand der Bestrahlungen an verschiedenen Stellen der optischen Achse, bei denen je nach dem Ort verschiedene Wellenlängengebiete bevorzugt konzentriert waren, ließ sich feststellen, daß die wirksame Strahlung hauptsächlich von der Wellenlänge 205—220 $m\mu$ sein mußte.
Nach der Bestätigung der gewonnenen Erkenntnis, daß Licht aus dem Wellenlängengebiet 200—230 $m\mu$ für die photochemischen Umwandlungen wesentlich ist, wurde zur endgültigen Bestätigung wieder mit spektral zerlegtem Licht gearbeitet. So konnte schließlich der direkte Beweis gebracht werden, daß Licht etwa der Wellenlängen 200—220 (oder 230) $m\mu$ eine Veränderung in den Zweistoffgläsern bewirken kann.

1. Bestrahlung mit ungefiltertem und nicht spektral zerlegtem Hg-Licht.

Eine Anzahl der verschiedenen in der Tabelle 2 angeführten Silikat-Zweistoffgläser (Na_2O-SiO_2, K_2O-SiO_2, SrO-SiO_2, BaO-SiO_2) wurden für eine längere Versuchsreihe vorbereitet. Je ein Stück dieser Proben wurde im Abstand von 100 mm von der Mitte eines Quarz-Quecksilberbrenners der Art 1 (siehe S. 15) bestrahlt. Die Bestrahlungen wurden mehrmals hintereinander mit dazwischen liegenden Messungen der Durchlässigkeit vorgenommen. Auf diese Weise wurde eine Veränderung festgestellt. Die zur Erzeugung des Endzustandes unter diesen Um-

ständen notwendige Zeit beträgt, unabhängig von den angegebenen Zusätzen, etwa 15 Minuten. Auf den Bildern 10—13† zeigen die Kurven 1 die Durchlässigkeiten der etwa 0,4 mm starken, unbestrahlten Glasproben, die Kurven 2 die Endzustände der Durchlässigkeiten der auf die genannte Art behandelten Glasproben.

Beim Vergleich dieser Kurven wurde folgende neue Erkenntnis gewonnen: Die auftretende photochemische Umwandlung ist nicht nur mit einer Durchlässigkeitsherabsetzung im ganzen berücksichtigten Gebiet gleich zu setzen, wie man es bisher in der Literatur getan hat. Während vom Sichtbaren her bis zum mittleren UV (300 mμ) eine mehr oder weniger starke Durchlässigkeitsherabsetzung zu beobachten ist, kommen sich die beiden Kurven mit kürzer werdender Wellenlänge immer näher und bei einigen Gläsern überkreuzen sie sich sogar. Es tritt also in einigen Fällen im kurzwelligen Gebiet eine Durchlässigkeitserhöhung auf. Zu beachten ist das neu auftretende, sehr schwach ausgeprägte Durchlässigkeitsmaximum bei 365 mμ. Dieses tritt bei allen Gläsern dieser Reihe auf und ist, wie der gesamte Kurvenverlauf vor oder nach der Bestrahlung nicht als Unterscheidungsmerkmal für die Hauptbestandteile der Gläser zu werten. Die Farbe im Sichtbaren nach der Behandlung hängt dagegen, wie eine Beobachtung der Gläser zeigt, von der Zusammensetzung der Hauptbestandteile (Alkali- oder Erdalkalisilikat), aber nicht von den angegebenen kleinen Beimengungen (Eisen- oder Titanoxyd) ab.

Folgende Farbumschläge wurden beobachtet (hierfür wurden noch einige Glasproben mehr als für die Durchlässigkeitsmessungen im UV herangezogen):

20 SiO_2 · 4 Na_2O (111—114) wurde grünlich-gräulich
20 SiO_2 · 2,5 K_2O (121—124) wurde bräunlich
20 SiO_2 · 10,5 SrO (141—145) wurde rötlich
20 SiO_2 · 7,5 BaO (131—135) wurde rötlich.

Bei Änderung des Mengenverhältnisses von SiO_2 zu K_2O bei den Kaliumgläsern wurden andere Farbtöne beobachtet:

20 SiO_2 · 3 K_2O (126) wurde gräulich-bräunlich
20 SiO_2 · 4 K_2O (127) wurde grau.

Weiter hat sich bei dieser Untersuchung herausgestellt, daß die vorliegenden Na_2O- und K_2O-Gläser stärker ihre Durchlässigkeit ändern als die genannten BaO- und SrO-Gläser. Die geringen Fe_2O_3- oder TiO_2- oder Fe_2O_3 + TiO_2-Beimengungen (bis zu 0,01%), die bei

† siehe am Ende.

einigen Gläsern zugegeben wurden, beeinflussen die photochemischen Vorgänge nicht entscheidend. Die Tatsache, daß die absolute Durchlässigkeit im kurzwelligen Gebiet (230—300 mμ) von den Eisen- oder Titanbeimengungen stark herabgesetzt wird, war ja schon zur Genüge bekannt, braucht also in diesem Zusammenhang nicht mehr behandelt zu werden.

Gläser, die beim Schmelzprozeß ungewollt geringe Beimengungen von die Durchlässigkeit stark herabsetzenden Stoffen (der Farbe im unbestrahlten Zustand nach zu urteilen wahrscheinlich Fe) erhalten hatten, zeigten bei diesen Bestrahlungen kaum eine Veränderung der Durchlässigkeit im Ultravioletten und Sichtbaren. Ähnliches wurde bei einem K_2O-SiO_2-Glas mit absichtlich zugefügtem 0,1% Fe_2O_3 (Probe 125) beobachtet. Hier trat auch nach tagelanger Bestrahlung nur eine schwache rötliche Farbe auf.

Da, wie schon erwähnt, die Durchlässigkeitsänderungen bei den verschiedenen Wellenlängen zugleich nach verschiedenen Richtungen vor sich gingen, wäre es nicht richtig gewesen, den Charakter der photochemischen Veränderung durch Messung der Durchlässigkeit bei einer Wellenlänge (etwa 302 mμ) zu kennzeichnen. Coblentz und Stair[2]) haben dies beim Vitaglas getan, haben aber nur bis 270 mμ herunter gemessen, während in dieser Arbeit die Durchlässigkeit bis 230 mμ untersucht wurde.

2. Bestrahlung mit spektral zerlegtem oder gefiltertem Hg-Licht.

a) mit Strahlung einzelner Wellenlängen oder Wellenlängenbündel im Gebiet zwischen 230 und 365 mμ.

Bei den folgenden Versuchen wurde anfangs angenommen, daß bei der oben beobachteten verhältnismäßig kurzen Zeit, die zur Erzeugung des Endzustandes der Veränderung durch ungefiltertes Quecksilberlicht ausreicht, wahrscheinlich hauptsächlich die längeren Wellenlängen wirksam wären. Als jedoch einige neue Zweistoffglasproben bis zu 100 Stunden mit den Wellenlängen 254, 280, 313 und 365 mμ bestrahlt wurden, änderte sich die Durchlässigkeit der Gläser zwar etwas im untersuchten Bereich, doch waren diese Änderungen so klein, daß sie nicht mit den im vorigen Abschnitt beschriebenen zu vergleichen waren. Man hatte den Eindruck, daß es sich nicht um gesuchte photochemische Veränderungen, sondern um schwer vermeidliche Oberflächenveränderungen (z. B. Wasseraufnahme) handelte. Bei den Durchlässigkeitsänderungen war jedenfalls keine Abhängigkeit von der bestrahlenden

[2]) siehe S. 6.

Wellenlänge zu beobachten. Nach den Untersuchungen im nächsten Abschnitt (2 b) wird die Vermutung, daß es sich bei diesen Beobachtungen nicht um photochemische Umwandlungen im Glas handelt, durchaus gestützt. Auch die im vorigen Abschnitt erwähnten, durch die Bestrahlung mit dem Gesamtquecksilberlicht auftretenden Verfärbungen im sichtbaren Gebiet blieben hier aus.

Das Ausbleiben einer Beeinflussung der Durchlässigkeit durch Bestrahlung mit monochromatischem Licht zwischen 254 und 365 mμ konnte zwei Gründe haben: Entweder war die bei der Bestrahlung aufgewendete Lichtmenge zu klein oder diese Wellenlängen konnten keine photochemischen Wirkungen in dem gesuchten Sinne hervorrufen.

Bezüglich der ersten Vermutung wurde folgende Überlegung angestellt*): Bei den Bestrahlungen ohne Filter und ohne Monochromator war bei Berücksichtigung des Abstandes und der Größe der leuchtenden Säule mit einer Öffnung von etwa 1 : 4 zu rechnen. Im Monochromator ist eine Öffnung von etwa 1 : 2,5 anzusetzen mit einem Reflexions- und Absorptionsverlust von etwa 50%, wodurch also ein Vergleichswert für die Öffnung von etwa 1 : 3,5 anzunehmen ist. Falls ein eng begrenztes Frequenzgebiet wirksam wäre, müßte die zur Erreichung einer Veränderung notwendige Zeit bei beiden Bestrahlungsarten von derselben Größenordnung sein. Da sich aber die Zeit der notwendigen Bestrahlung mit ungefiltertem Licht zu der mit spektral zerlegtem Licht (im Gebiet 254—365 mμ) aufgewendeten etwa wie 1 : 400 verhält, ist kaum anzunehmen, daß der Grund in dem zu geringen Lichtstrom einer Wellenlänge zu suchen ist**). Auch falls etwa ein größeres Gebiet (z. B. 250—300 mμ) für die im vorigen Abschnitt gefundenen Umwandlungen verantwortlich zu machen wäre, hätte man im Spektrum einen genügenden Lichtstrom zur Verfügung haben müssen. Es war also der zweiten Vermutung nachzugehen. Hierzu sollte als erstes geprüft werden, ob die Wellenlängen 254—365 mμ eine umkehrende Wirkung hervorrufen könnten.

Zunächst wurde eine Bestrahlung einer Anzahl mit ungefilterter Quecksilberstrahlung behandelter Proben mit dem Wellenlängengebiet bei 365 mμ vorgenommen. Hier kam nicht mit Hilfe des Monochromators

*) Die Versuche an dem Germaniumglas, aus denen hervorging, daß die Intensität der Linie 254 mμ z. B. zur photochemischen Beeinflussung von diesem Glas ausreicht, waren bei dem jetzigen Stand der Untersuchungen an den Zweistoffgläsern noch nicht so weit gediehen, daß man aus ihnen Vergleiche oder Folgerungen hätte ziehen können.

**) Hierfür spricht auch die Tatsache, daß schon bei einer Bestrahlung von etwa 1 Min. mit 313 mμ nach der üblichen Wartezeit ein Erythem zu erzielen war.

getrenntes Licht, sondern Licht, das mit Hilfe einer Filterzusammenstellung (Bild 8, Kurve 5 + 6 + 7) begrenzt wurde, zur Verwendung. Die Glasproben wurden also durch die Filter hindurch im Abstand von 150 mm von der Lampe der Art 1 (siehe S. 15) bestrahlt. Auf diese Weise konnten zu gleicher Zeit eine große Zahl von Glasproben behandelt werden.

Es zeigte sich, daß die Belichtung mit dieser Wellenlänge die Durchlässigkeit der Gläser wieder dem ursprünglichen Wert nahebringt. Doch wurde diese Bestrahlung nicht bis zum Gleichgewichtszustand der photochemischen Veränderung durchgeführt. Dieselbe Beobachtung wurde bei der Bestrahlung mit 313 mμ an Stichproben gemacht.

Die Glasproben, die bisher mit ungefilterter Hg-Strahlung und nachträglich mit 365 mμ oder 313 mμ behandelt worden waren, wurden nun noch einmal mit der Gesamtstrahlung der Quarz-Quecksilberlampe belichtet und ihre Durchlässigkeit gemessen. Es ergaben sich wieder fast dieselben Kurven 2 auf den Bildern 10—13† mit geringen Abweichungen.

Hierauf wurden diese Stücke mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 254 mμ bestrahlt. Nachdem für diese Bestrahlung der Gleichgewichtszustand erreicht worden war, was bei der vorliegenden Lichtstärke nach etwa 25 Stunden eintrat, wurde ein Durchlässigkeitsverlauf festgestellt (siehe Kurve 3 auf den Bildern 10—13†), der im allgemeinen zwischen der Durchlässigkeit der unbestrahlten und der Durchlässigkeit der mit dem Gesamtquecksilberlicht bestrahlten Glasproben lag. Meist lagen die Durchlässigkeitswerte näher bei den Werten für die unbestrahlten Kurven. Die Verfärbungen im Sichtbaren waren beseitigt. Die rückbleibenden Änderungen gegenüber dem ursprünglichen unbestrahlten Zustand entsprechen etwa denen, die bei der langen Bestrahlung mit monochromatischem Licht von 254—365 mμ beobachtet worden waren und die, wie erwähnt (S. 21), kaum photochemischen Veränderungen zugeschrieben werden können.

Die umkehrende Wirkung bestimmter Wellenlängen konnte photographisch festgelegt werden (siehe Bild 14†). Es wurden hierfür Glasplättchen (ein K_2O-SiO_2- und ein Na_2O-SiO_2-Glasstück) mit der Gesamt-Hg-Strahlung behandelt. Dann wurden sie dem Hg-Spektrum von etwa 230—365 mμ ausgesetzt. Schon nach 2,5 Stunden zeigten die Glasplättchen eine deutliche Aufhellung der Verfärbung an den Stellen, an denen sie von den stärksten Linien zwischen 254 und 365 mμ getroffen wurden. Nach 25 Stunden war immer noch die linienhafte

† siehe am Ende.

Wirkung des Spektrums auf dem Glase zu beobachten. Die Aufhellung war jetzt allerdings schon erheblich weiter vorgeschritten. Es war auf diese Weise festzustellen, daß Wellenlängen von 230 mμ z. B. bestimmt noch eine, wenn auch schwache umkehrende Wirkung haben.

Nach den am Vitaglas gemachten Beobachtungen von Coblentz und Stair[2]) ist (wie in der Einleitung erwähnt) die Durchlässigkeit dieses Glases um so geringer, je kürzer die zur Bestrahlung benutzte Wellenlänge zwischen 254 und 365 mμ war*). Da es bei den hier zur Untersuchung vorliegenden Gläsern nicht gelungen war, mit den Wellenlängen 254—365 mμ eine deutliche Umwandlung hervorzurufen, die auch nur einigermaßen die Größe der Veränderung durch Gesamt-Quecksilberlicht zeigte, im Gegenteil mit der kürzesten bisher angewandten (durch spektrale Zerlegung isolierten) Wellenlänge im allgemeinen ein deutlicher Rückgang einer vorhandenen Umwandlung bei den vorher mit Quecksilberlicht bestrahlten Gläsern hervorgerufen werden konnte, wurde vermutet, daß die in der Gesamtstrahlung des Quecksilberbrenners enthaltene, das unbestrahlte Glas stark verändernde Strahlung bei kürzeren Wellenlängen als 230 mμ zu suchen sind.

b) Bestrahlung mit gefiltertem Hg-Licht mit Gesamtstrahlung von größerer Wellenlänge als 230 mμ.

Im Folgenden wurden Bestrahlungsversuche an neuen unbestrahlten Glasproben einer Anzahl Zweistoff-Silikatgläser unternommen. Die Bestrahlung erfolgte in dem auf Bild 6 gezeigten Apparat unter Verwendung eines LiBr-Filters, das die Strahlung unter 230 mμ fast vollständig absorbiert. Während Glasproben ohne dieses Filter an der Stelle 230 mμ (siehe Bild 7) des Apparates, an der also der Lichtbogen hauptsächlich durch 230 mμ und benachbarte Wellenlängen (etwa 210—275 mμ) abgebildet wurde, in etwa 15 Minuten stark im Sichtbaren und Ultravioletten verändert waren, wie es auch nicht anders zu erwarten war, zeigten die durch dieses Filter hindurch zweimal 2,5 Stunden bestrahlten Glasproben keine Änderung der Durchlässigkeit (siehe Kurvenblätter 16—19†). Da bei diesen Bestrahlungen im Gebiet 230 bis 365 mμ der Größenordnung nach mit denselben Lichtmengen pro Flächeneinheit zu rechnen war wie bei denjenigen mit monochromatischem Licht und da jetzt die Durchlässigkeitsmessungen innerhalb kür-

[2]) siehe S. 6.

*) Es muß hierbei darauf hingewiesen werden, daß Coblentz und Stair mit Glasstücken von etwa 2,5 mm Dicke arbeiteten, während in der vorliegenden Arbeit solche von etwa 0,4 mm (einzelne auch von 1 mm Dicke) untersucht wurden.

† siehe am Ende.

zerer Zeiten gemacht wurden als bei den damaligen Versuchen, bilden diese Beobachtungen eine Stütze für die auf S. 21—22 gemachte Vermutung. Nach diesen Feststellungen mußte also die stark wirksame Strahlung von kürzerer Wellenlänge als 230 mμ sein.

Während der bisherigen Arbeiten wurde, wie schon erwähnt, an jedem bestrahlten Stück im Falle einer photochemischen Umwandlung, die sich durch Änderung der Durchlässigkeit im ultravioletten Gebiet bemerkbar machte, auch mit dem Auge eine Verfärbung im sichtbaren Gebiet beobachtet, was ja nach dem Durchlässigkeitsverlauf im langwelligen ultravioletten Gebiet durchaus verständlich ist. Entsprechend wurden Entfärbungen bei den umgekehrten Vorgängen beobachtet. Hiernach ist es also erlaubt, auch für die folgenden Untersuchungen anzunehmen, daß mit einer mit dem Auge wahrnehmbaren Verfärbung auch eine Veränderung der UV-Durchlässigkeit eintritt und umgekehrt.

c) Bestrahlung mit gefiltertem Hg-Licht mit Gesamtstrahlung von größerer Wellenlänge als 200 mμ.

Als Nächstes wurden nun einige Silikat-Zweistoff-Glasproben in der gleichen Weise wie unter b) durch ein Wasserfilter von 200 mm Dicke hindurch bestrahlt. Im Gegensatz zu der Bestrahlung mit Hilfe eines LiBr-Filters trat hier eine starke Verfärbung auf. Da von dieser Wasserschicht Strahlung von kürzerer Wellenlänge als 200 mμ kaum noch durchgelassen wird (siehe Bild 8, Kurve 4) und da die zur Umwandlung notwendige Zeit mit und ohne Wasserfilter an derselben Stelle des Apparates fast dieselbe war, wurde in Verbindung mit den Ergebnissen unter 2, b) geschlossen, daß die in diesem Sinne photochemisch wirksame Strahlung zwischen 200 und 230 mμ liegen mußte. Es folgte weiter hieraus, daß die Wasserprismenapparatur bei geeigneter Einstellung unbedingt ein Spektrum liefern kann, in dem die wirksame Quecksilberlinie oder das wirksame Wellenlängengebiet von genügender Intensität vorhanden ist, da der größtmögliche Wasserweg in dem Spektrographen etwa 200 mm beträgt.

d) Bestrahlung mit Hg-Licht unter Erhöhung der Intensität bestimmter kleiner Wellenlängenbereiche gegenüber der Intensität der anderen Wellenlängengebiete.

An den verschiedenen Stellen der optischen Achse am Ausgang des Apparates nach Bild 6 wurden Glasplättchen bestrahlt. Am Schnittpunkt für 200 mμ, an dem also der Lichtbogen hauptsächlich durch Licht von 200 mμ und benachbarter Wellenlängen (also etwa 190—220 mμ) abgebildet wurde, zeigte sich an einem Glasstück nach etwa fünf Minu-

ten langer Bestrahlung eine schmale verfärbte Linie. Am Schnittpunkt für 240 mμ und an einer Stelle, die um 20 mm vom Schnittpunkt für 200 mμ den kürzeren Wellen zu verschoben war (wir wollen sie mit ∼ 185 bezeichnen), trat nach etwas längerer Bestrahlungszeit eine breitere verfärbte Linie auf. Bei der Bestrahlung am Schnittpunkt für 400 mμ wurde nicht die ganze mit der wirksamen Strahlung belichtete Fläche gleichmäßig verfärbt; inmitten einer breiten, stärker verfärbten Stelle war ein schmaler Streifen erheblich weniger verändert. Bild 15† zeigt die Photographien der in der genannten Art bestrahlten Glasproben. Auch bei zehnmal längerer Bestrahlungszeit änderte sich das Bild nicht mehr. Da bei dem benutzten Aufbau (wie eine Prüfung mit Hilfe des Monochromators zeigte) immer eine gewisse zusammenhängende Fläche von Licht einer bestimmten Wellenlänge voll ausgeleuchtet wird und in der Mitte dieser Fläche keine Lücke in der Strahlung ist, da außerdem auf alle Fälle eine, wenn auch schwache Verfärbung an dieser genannten Stelle zu beobachten war, hätte sich diese Verfärbung bei längerer Bestrahlungszeit vertiefen müssen und schließlich die gleiche Endfärbung wie die Umrandung aufweisen müssen, wenn nicht noch andere Einflüsse vorliegen würden. Zur Klärung dieser Frage folgen am Ende des nächsten Abschnitts noch zwei Versuche.

Weiter hat sich bei den Versuchen dieses Abschnitts herausgestellt, daß die zur Verfärbung führenden Wellenlängen hauptsächlich in dem Gebiet 205—220 mμ zu suchen sind.

e) Bestrahlung mit spektral zerlegtem Hg-Licht mit Strahlung einzelner Wellenlängen oder Wellenlängenbündel im Gebiet zwischen 200 und 230 mμ.

Nachdem also die bisherigen Versuche gezeigt haben, daß eine photochemische Veränderung der untersuchten unbestrahlten Zweistoffgläser nur durch Bestrahlung mit einem bestimmten engen Wellenlängenbereich möglich ist, sollte nun dieser Befund eine Bestätigung durch noch genauere Bestimmung der Wellenlänge erfahren.

Als erste Versuchsreihe wurden hierfür die Glasstücke, die bisher nur durch das LiBr-Filter hindurch bestrahlt worden sind, mit dem Gebiet 203—210 mμ 3 × 2 Stunden belichtet*) und ihre Durchlässigkeit gemessen. Die Kurven 3 der Bilder 16—19† zeigen das Ergebnis der Be-

*) Hierbei wurde ein Spektrograph mit nur einem Wasserprisma benutzt. Es stand also ein erheblich größerer Lichtstrom, wenn auch nicht so gut in den Wellenlängen getrennt wie bei den anderen Versuchen, zur Verfügung.

† siehe am Ende.

strahlung. Es wurde bei allen Gläsern eine erhebliche Veränderung beobachtet, die durchaus mit der früheren durch ungefilterte Quecksilberstrahlung erzeugten zu vergleichen war. Bei allen außer bei den K_2O-SiO_2-Gläsern wurde eine stärkere Durchlässigkeitsänderung als früher beobachtet; das K_2O-SiO_2-Glas wurde weniger verändert. Diese letztere Tatsache kann mit Hilfe der im folgenden gebrachten Bestrahlungsergebnisse erklärt werden. So war also als Wichtigstes ein schon ziemlich eng begrenztes Wellenlängengebiet gefunden, das die gesuchte photochemische Veränderung hervorrief.

Es wurde vermutet, daß auch noch andere Wellenlängen in der Umgebung von 203—210 mμ diesen Einfluß ausüben könnten. Wegen der geringen Veränderung des K_2O-SiO_2-Glases gegenüber der früheren war es durchaus wahrscheinlich, daß eine Abhängigkeit des Grades der photochemischen Veränderung von der bestrahlenden Wellenlänge innerhalb des hier zu untersuchenden Bereiches beobachtet werden könnte.

Um diese Abhängigkeit möglichst schnell zu erfassen, wurde in der Folge auf die bisher angewandte Methode der Durchlässigkeitsbeobachtungen an Hand von genauen Messungen verzichtet und die Verfärbung im sichtbaren Gebiet als Kriterium benutzt. Größere und dickere Glasstücke wurden mit dem Hg-Spektrum zwischen 200 und 230 mμ bestrahlt. Von jetzt an wurde wieder mit der üblichen Zerlegung gearbeitet (2 H_2O-Prismen). Die Ergebnisse dieser Bestrahlungsreihe zeigen die Photographien auf Bild 20†.

Es zeigt sich schon nach ein paar Stunden Bestrahlung, daß etwa bei 210 oder 220 mμ die stärkste oder schnellste Wirkung auftritt. Bei längerer Bestrahlung tritt zwar im Glas auch nach kürzeren und längeren Wellenlängen eine photochemische Umwandlung auf, doch ist auch im Endzustand die stärkste Verfärbung nur an der Stelle zu beobachten, die mit den Wellenlängen 200—215 mμ (oder 210—225 mμ beim SiO_2-K_2O-Glas) bestrahlt wurde. Da der Lichtstrom unterhalb 200 mμ sehr schwach ist, läßt sich über die kurzwellige Grenze der wirksamen Strahlung nichts aussagen.

Bei diesen Bestrahlungen traten wieder dieselben Glasfärbungen auf wie bei der Bestrahlung mit ungefiltertem Hg-Licht. Jedoch wurde bei den K_2O-SiO_2-Gläsern eine neue interessante Tatsache beobachtet. In Abhängigkeit von der einstrahlenden Wellenlänge erscheinen zwei Farben: Bei der Zusammensetzung 20 SiO_2 · 2,5 K_2O tritt unabhängig von den angegebenen Fe- oder Ti-Zusätzen oberhalb 210 mμ ein bläu-

† siehe am Ende.

licher, unterhalb ein rötlicher Ton auf. Mit zunehmendem K_2O-Gehalt (von 20 SiO_2 · 2,5 K_2O bis 20 SiO_2 · 4 K_2O) nimmt der rötliche Teil an Intensität und Ausdehnung ab, der bläuliche nimmt zu. Diese Beobachtung ist geeignet, Anlaß zu weiteren Untersuchungen zu geben.

Bei dem Gebrauch von technischen Gläsern ist neben der Kenntnis der zu photochemischen Änderungen in der einen oder anderen Richtung führenden Wellenlängen auch wichtig zu wissen, ob zwei entgegengesetzt wirkende Wellenlängen sich in ihrem Einfluß auf das Glas gegenseitig mehr oder weniger aufheben können. Deshalb wurde auch an Hand dieser für technische Zwecke nicht brauchbaren Zweistoffgläser geprüft, wie diese Überlagerung wirkt. Es interessiert also, wie weit man aus den Ergebnissen mit umwandelnder sowie rückwandelnder monochromatischer Bestrahlung Folgerungen auf die Bestrahlungswirkung polychromatischen Lichtes ziehen kann.

Aus diesem Grunde wurden noch einige Versuche an einem Glasstück vorgenommen, die zugleich als Ergänzung der auf S. 24 gemachten Beobachtungen anzusehen sind. Ein K_2O-SiO_2-Glas (Nr. 124) wurde von der einen Seite wie die auf Bild 20† abgebildeten Proben im Spektrum zwischen 200 und 220 mμ bestrahlt. Von der anderen Seite wurde gleichzeitig mit Hilfe des Apparates nach Bild 6 durch das LiBr-Filter hindurch, also mit der Hg-Strahlung oberhalb 230 mμ, belichtet. Die etwa 1 mm breite Hg-Entladung wurde senkrecht zu den Spektrallinien abgebildet, wobei die Wellenlängen 254—365 mμ etwa am besten konzentriert waren, so daß also die umkehrende Strahlung an dieser Stelle das Spektrum kreuzte. Bild 21† zeigt das Zusammenwirken dieser beiden Strahlungen. An der doppelseitig bestrahlten Stelle beobachtet man eine geringere Verfärbung als in der Umgebung.

Nach dieser Bestrahlung wurde das Glasstück mit dem Gesamt-Hg-Licht bestrahlt. Nach Erreichung des Endzustandes der Veränderung für diese Bestrahlung, in dem also das ganze Stück gleichmäßig verfärbt war, wurde es mit dem Hg-Spektrum von 200—254 mμ bestrahlt (siehe Bild 21†). Man beobachtet an der Stelle, die nachträglich mit dem Hg-Spektrum bestrahlt wurde, eine zusätzliche Verfärbung.

C. Dreistoffgläser.

Mit Hilfe von einigen Bestrahlungsversuchen an Dreistoffgläsern sollte der Einfluß von CaO auf die photochemischen Eigenschaften der unter B untersuchten Gläser festgestellt werden. Außerdem sollte die Behauptung von Coblentz und Stair über das verschiedene Verhalten von

† siehe am Ende.

SiO_2-K_2O-CaO- und SiO_2-Na_2O-CaO-Glas (siehe S. 8) geprüft werden, da die unter B behandelten Zweistoffgläser SiO_2-Na_2O und SiO_2-K_2O beide einer photochemischen Beeinflussung unterliegen können. Zu gleicher Zeit sollten ergänzende Beobachtungen zu den Untersuchungen von Hoffmann[11]) über die Verfärbung im Sichtbaren solcher Gläser angestellt werden.

Ein SiO_2-K_2O-CaO- (Nr. 155) und ein SiO_2-BaO-CaO-Glas (Nr. 156), im Al_2O_3-Tiegel geschmolzen, wurde 0,5 Stunden mit ungefiltertem Quecksilberlicht bestrahlt. Bild 22† zeigt die Durchlässigkeit der beiden Gläser vor und nach der Bestrahlung. Die Durchlässigkeit im längerwelligen UV ist verringert und zwischen 230 und 270 oder 290 mμ vermehrt worden, ähnlich wie bei den entsprechenden Zweistoffgläsern ohne CaO.

Beide Gläser wurden durch die letztere Bestrahlung gelblich-bräunlich. Fast dieselbe Farbe wurde beobachtet, wenn die im Pt-Tiegel geschmolzenen Gläser der Zusammensetzung: SiO_2-Na_2O-CaO (Nr. 151), SiO_2-K_2O-CaO (Nr. 152), SiO_2-SrO-CaO (Nr. 153) oder SiO_2-BaO-CaO (Nr. 154) in gleicher Weise bestrahlt wurden.

Als letztes wurden Bestrahlungsversuche mit dem Spektrographen im Gebiet 200—240 mμ vorgenommen und die Verfärbung wie früher photographisch festgelegt. Bild 23† zeigt die Abhängigkeit der Verfärbung von der bestrahlenden Wellenlänge. Auch bei diesen Gläsern ist deutlich zu sehen, daß die wirksamen Wellenlängen durchweg in dem Gebiet 200—230 mμ zu suchen sind. Es wurden bei diesen Bestrahlungen dieselben Farben beobachtet wie bei der Bestrahlung mit ungefiltertem Hg-Licht.

D. Mehrstoffgläser (technische Gläser).

Es kam darauf an, bei technischen Gläsern festzustellen erstens, welches Wellenlängengebiet bei der Bestrahlung eine Veränderung bewirkt, zweitens, in welcher Weise die Gläser im UV sich verändern.

Zu diesem Zweck wurden Bestrahlungen mit der Quecksilberlampe der Art 2 im Apparat nach Bild 6 bei der Schnittweite 230 mμ vorgenommen einmal mit Hilfe des LiBr-Filters (2×5 Std.), also mit einer kurzwelligen Begrenzung bei 230 mμ, dann ohne Filter (3×5 Std.). Die Bilder 24—25 (Kurve 1, 2, 3)† zeigen die Änderung der Durchlässigkeit der einzelnen Gläser.

Eine vollständige Erklärung des verschiedenen Verhaltens der einzelnen

[11]) siehe S. 7.

† siehe am Ende.

Gläser ist natürlich an Hand der bisherigen Untersuchungen an den Ein- bis Dreistoffgläsern noch nicht zu geben. Es können nur Gegensätze oder Ähnlichkeiten gezeigt werden.

Von den farblosen Gläsern aus sorgfältig gereinigten Rohstoffen verändern sich Nr. 211 und 223 (Zusammensetzung siehe Zahlentafel 2 D) beträchtlich, doch weniger als es dem K_2O- und Na_2-O-Gehalt entspricht im Vergleich zu den entsprechenden Zwei- und Dreistoffgläsern. Die wirksamen Wellenlängen liegen hauptsächlich unter 230 mμ. Die Gläser Nr. 221 und 222 werden sehr wenig verändert. Wahrscheinlich hängt die geringe Änderung dieser Gläser und die verhältnismäßig geringe Änderung der Gläser 211 und 223 zum Teil wenigstens mit dem B_2O_3-Gehalt zusammen. Wegen der geringen Veränderung der Gläser 221 und 222 ist bei diesen keine Aussage über das wirksame Wellenlängengebiet zu machen.

Eine Glasreihe der eisenfreien Mehrstoffgläser verdient eine besondere Beachtung, nämlich die Gläser Nr. 211, 212 und 213. Hier liegt ein Glas mit einer bestimmten Grundzusammensetzung (Nr. 211) vor, mit verschiedenem CoO-Gehalt (Nr. 212 und 213). Bei der Betrachtung der verschiedenen Kurven kommt man zu der Vermutung, daß bei diesem Glas mit zunehmendem CoO-Gehalt immer längerwelliges Licht wirksam wird, also das Glas durch CoO sensibilisiert werden kann, und es schien hiernach von Interesse, die Wirkung der CoO-Beimengung auf die Abhängigkeit des Grades der Veränderung von der bestrahlenden Wellenlänge bei diesem Glas etwas genauer festzustellen. Größere Stücke der genannten Glasproben wurden mit dem Quecksilberspektrum zwischen 200 und 400 mμ bestrahlt; ein Stück der Probe 212 wurde mit ungefilterter Quecksilberstrahlung, dann im Spektrum bestrahlt. Das photochemische Verhalten wurde photographisch festgehalten. Bild 26† zeigt die einzelnen Glasproben nach den verschiedenen Bestrahlungen.

Während also das CoO-freie Glas ähnlich den früher untersuchten Zwei- und Dreistoffgläsern durch Bestrahlung mit 200 und 220 mμ umgewandelt wird, ändert sich das Glas mit 0,05% CoO auch durch längere Wellenlängen, z. B. 240 mμ, sehr stark; die Wellenlängen 254 und 265 mμ wirken schwächer, und längere Wellenlängen haben kaum noch einen Einfluß. Das Glas mit 0,35% CoO wird dagegen durch Bestrahlung mit 254 und 265 mμ noch beträchtlich verschlechtert. Die Glasprobe mit 0,05% CoO wurde hiernach mit der Gesamtstrahlung behandelt und dann wieder mit dem Hg-Spektrum. Es zeigte sich, daß die Wellenlängen 254—365 mμ in diesem Fall die Verschlechterung

† siehe am Ende.

rückgängig machen. Zur Klarstellung dieses letzteren Effektes muß noch gesagt werden, daß die längeren Wellenlängen bei der verwendeten Einstellung des Spektrographen eine geringere Intensität aufwiesen als die Wellenlängen 254 und 265 mμ und daß zwar für 254 und 265 mμ etwa der Endzustand der photochemischen Rückwandlung erreicht worden ist, für die längeren Wellenlängen aber durchaus noch nicht. Es ist somit gezeigt worden, daß bei dem Glas Nr. 212 mit 0,05% CoO die Wellenlängen 254 und 265 mμ die Durchlässigkeit sowohl verringern als auch vergrößern können, je nachdem, von welchem Bestrahlungszustand man ausgeht. Weiter ist an Hand der Photographien festzustellen, daß bei dem CoO-freien Glas wie bei den Alkali-Zweistoffgläsern durch Gesamt-Hg-Licht nicht die größtmögliche Veränderung zu erzielen ist. Bei Nachbestrahlung mit 205—220 mμ tritt noch eine zusätzliche Veränderung auf.

Die Glasproben Nr. 224 und 225 sind technische Gläser mit verhältnismäßig großen Verunreinigungen. Das erste Glas veränderte sich nicht; hier könnte wieder der B_2O_3-Gehalt unter anderem die Veränderung verringern. Das zweite Glas ändert sich etwas, und zwar zum größten Teil schon durch Strahlung von längerer Wellenlänge als 230 mμ. Bei beiden Gläsern könnten die verhältnismäßig großen Verunreinigungen (Fe, Ti usw.) an dem Ausbleiben der nach den Hauptkomponenten zu erwartenden Veränderung schuld sein.

IV. Erörterung der Ergebnisse.

Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen mit den Ergebnissen anderer Arbeiten verglichen werden.

Es soll zuerst die Frage behandelt werden, ob Eisenumwandlungen bei den photochemischen Änderungen eine Rolle spielen oder nicht. Hierzu sind im wesentlichen die Beobachtungen an den Zweistoffgläsern heranzuziehen. Es konnte gezeigt werden, daß bei starker Herabsetzung der Eisenoxydmenge in den genannten Gläsern die Veränderungen keineswegs abnehmen, wie man es erwarten müßte, wenn die fast allgemein in der Literatur verbreitete Ansicht, daß die beobachtbare Umwandlung auf dem Übergang von zweiwertigem in dreiwertiges Eisen beruht, richtig wäre. Gläser, bei denen der Fe_2O_3- und TiO_2-Gehalt der benutzten Rohstoffe künstlich auf weniger als 0,001% herabgesetzt worden war, zeigten gegenüber Gläsern mit gewolltem Zusatz von 0,01% Fe_2O_3 nicht die geringste Verminderung der Veränderung. Die geringe

Beeinflussung ist nicht nur für Beimengungen bis zu 0,01% Fe_2O_3, sondern auch für Beimengungen bis zu 0,01% TiO_2 und für solche bis zu 0,01% Fe_2O_3 + 0,01% TiO_2 gezeigt worden.

Für ein Natron-Kalk-Silikatglas haben schon Coblentz und Stair[2]) die Behauptung ausgesprochen, daß nicht Eisenverbindungen, sondern die Hauptbestandteile des Glases die stärkste Lichtempfindlichkeit zeigen. Verfasser schließen weiter aus ihren Beobachtungen an einem Natron-Kalk-Silikatglas, Natron-Silikatglas und Kali-Kalk-Silikatglas, aus reinen Rohstoffen hergestellt, daß die Natriumverbindung der lichtempfindliche Bestandteil im Glas ist.

("From the observations on these three kinds of glass it appears that soda is the photosensitive constituent in a soda-lime-silica glass" und "a similarly prepared sample of potash-lime-silica glass . . . was not affected by ultraviolet radiation.")

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit ist im Gegensatz hierzu festgestellt worden, daß sowohl ein K_2O-SiO_2-Glas als auch ein K_2O-CaO-SiO_2-Glas lichtempfindlich ist. So ist wohl anzunehmen, daß die Aussage Coblentz' und Stair's nicht allgemein gilt. Es kann höchstens als möglich, wenn auch als unwahrscheinlich angenommen werden, daß es eine bestimmte K_2O-CaO-SiO_2-Zusammensetzung gibt, die keine photochemische Änderung eingeht. Ein weiterer Versuch der Erklärung der unterschiedlichen Beobachtungen wird bei der Betrachtung der photochemisch wirksamen Wellenlängen gebracht.

Im Anschluß hieran mögen hierzu die Beobachtungen der Verfärbung erwähnt werden, die zeigten, daß die auftretende Farbe von den Hauptbestandteilen und von der Zusammensetzung bei den Silikat-Zwei- und Dreistoffgläsern abhängt. Diese Beobachtungen geben eine Ergänzung zu den Aussagen Hoffmanns[11]) über die Verfärbung von Alkali-Silikat- und Alkali-Kalk-Silikatgläsern.

Wenn Hoffmann an anderer Stelle sagt[5]):

„Schwerer behebbare Alterungsvorgänge träten viel seltener auf, gelänge es, Fe- und Ti-freies Glas herzustellen. Ti, das in seinen O-Bindungen wechselnde Valenz verrät, neigt auch mit Fe zu verschiedenen Verbindungen, die dem Strahleneinfluß unterliegen können" und [7]): „Es kann sich nur darum handeln, die UV-Durchlässigkeitsminderung auf eine möglichst günstige Mittellinie zurückzudrängen, was durch die Berücksichtigung folgender Umstände möglich ist:

a) Meidung stark basischer Glaszusammensetzungen und höherer Eisenkonzentrationen, die Alkaliferritbildungen förderlich ist,

b) Meidung allzu großer SiO_2-Konzentrationen, die den gelb- bis braunrauchigen Silikatverfärbungen Vorschub leistet,

[2]) siehe S. 6. [5]) siehe S. 6. [7]) siehe S. 6. [11]) siehe S. 7.

c) Vermeidung komplizierter Glaszusammensetzungen, die strahlungschemische Umsetzungen fördern",

so sind die Behauptungen, soweit sie sich auf den Fe- und Ti-Einfluß und auf die Vermeidung komplizierter Glaszusammensetzungen beziehen, als den Tatsachen widersprechend anzusehen.

Geht man zu größeren, absichtlich zugefügten Eisenmengen über (0,1% Fe_2O_3), so kann man einen Einfluß auf die Verfärbung feststellen, jedoch nicht in der Art, daß die Veränderung auf Grund des hohen Eisengehaltes größer wird. Die Empfindlichkeit gegen kurzwellige UV-Strahlung wird im Gegenteil geringer. Ein K_2O-SiO_2-Glas mit dem genannten Fe-Gehalt änderte sich, wie nach der Verfärbung im Sichtbaren beurteilt werden konnte, erheblich weniger, obgleich die Bestrahlungszeit bei gleicher Intensität zweihundertmal länger war als die, die den Endzustand der Veränderung des eisenfreieren Glases bewirkte. In diesem Fall kann man annehmen, daß die kurzwellige wirksame Strahlung praktisch nicht mehr in das Glas eindringen kann. Der Eisengehalt setzt zwar die Durchlässigkeit der Gläser im UV-Gebiet stark herab, schützt aber die eigentlichen Glasbestandteile (das Alkali- oder Erdalkalisilikat) vor starken photochemischen Veränderungen.

Die wichtigste Feststellung, die gemacht wurde, ist die, daß die hier behandelten Zwei- und Dreistoffgläser im wesentlichen durch die Wellenlängen 200 bis 220 oder 230 $m\mu$ verändert werden. Das ändert sich auch nicht, wenn den Zweistoffgläsern (Alkali- oder Erdalkali-Silikaten) 0,01% Fe_2O_3 oder 0,01% TiO_2 oder die gleichen Mengen Fe_2O_3 + TiO_2 zugesetzt werden. Es war nicht möglich, an unbestrahlten Zweistoffgläsern eine mit Sicherheit meßbare Veränderung durch Licht von 254 $m\mu$ (oder längere Wellen) zu erhalten, während Coblentz und Stair[2]) an einem Natron-Kalk-Silikat-Glas festgestellt haben, daß je nach der Vorbestrahlung des Glases Licht zwischen 254 und 365 $m\mu$ in dem einen oder anderen Sinne wirksam ist. Die genannten Autoren sagen:

"The shorter the wave lenght (between 254 and 365 $m\mu$) of the homogeneous exciting radiation, the lower the equilibrium value of the transmission."

Da die Zusammensetzung des Glases, an dem Coblentz und Stair beobachtet haben, nur qualitativ für die drei Hauptkomponenten gegeben ist, kann ohne weitere umfangreiche Versuche keine Antwort zur Erklärung der gegensätzlichen Beobachtungen gegeben werden.

Auch die als Anmerkung gegebene, anscheinend mit Hilfe von Filtern bei der Bestrahlung gemachte Feststellung, daß ein Kali-Kalk-Kiesel-

[2]) siehe S. 6.

säure-Glas sich bei der Bestrahlung praktisch nicht ändert, kann nicht näher erklärt werden, da nicht deutlich zu ersehen ist, bis zu welcher kürzesten bestrahlenden Wellenlänge sich die Beobachtungen erstrecken.

Eine weitere wichtige Beobachtung ist die, daß Zweistoffgläser, die durch Licht von Wellenlängen kürzer als 230 mμ verändert worden sind, durch Licht von 230 bis 365 m (mit längeren Wellenlängen wurden keine Beobachtungen angestellt) in umgekehrter Weise verändert werden können.

Mit der Veränderung der Durchlässigkeit im ultravioletten Bereich gekoppelt ist eine Verfärbung im sichtbaren Gebiet. Die nach der Bestrahlung an den Zwei- und Dreistoffgläsern zu beobachtende Verfärbung ist (abgesehen von einer Ausnahme) unabhängig von der bei der Behandlung wirkenden Wellenlänge in dem genannten Bereich. Es trat hier kein anderer Farbton auf als bei der Benutzung der gesamten Hg-Strahlung. Nur beim K_2O-SiO_2-Glas wurden zum erstenmal verschiedene Farben bei einer Glaszusammensetzung beobachtet. Bei monochromatischer Bestrahlung traten zwei Farben auf, je nachdem ob aus dem wirksamen Gebiet (200 bis 230 mμ) die kürzeren oder die längeren Wellenlängen verwendet wurden. Bei der Bestrahlung mit dem Gesamtquecksilberlicht nahm das Glas eine Mischfarbe an, die sich wahrscheinlich aus den durch spektral zerlegte Strahlung erhaltenen Farbtönen zusammensetzte.

Diese Tatsache führte zu ähnlichen Untersuchungen an K_2O-SiO_2-Gläsern mit anderen Mengenverhältnissen der beiden Komponenten. Hierbei wurde festgestellt, daß mit steigendem K_2O-Gehalt bei Bestrahlung mit dem Spektrum 200 bis 230 mμ die Trennzone zwischen beiden Farben (rot bis braun und blau) nach kürzeren Wellenlängen verschoben wurde und gleichzeitig die Intensität der roten Färbung abnahm. Auch die durch Bestrahlung mit dem gesamten Hg-Licht auftretende Mischfärbung änderte sich entsprechend mit dem in Tafel 2 angegebenen steigenden K_2O-Gehalt von braun in grau.

Ein Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen verdient noch, erörtert zu werden. Bei der Verwendung von Gläsern unter Berücksichtigung von UV-Licht genügt es nicht, qualitativ das Vorhandensein von Strahlung bestimmter wirksamer Wellenlängen festzustellen, um etwa eine Aussage über die durch die Bestrahlung zu erwartenden Änderungen machen zu können; es ist auch notwendig, die Gesamtstrahlung oder wenigstens die Strahlung, die eine umkehrende Wirkung hat, mit zu berücksichtigen, denn der Endzustand des Glases ist abhängig von dem Verhältnis der Beleuchtungsstärken von verändernder und umkehrender

Strahlung. Es folgt hieraus, daß ein Glas nicht für alle UV liefernden Lichtquellen in gleicher Weise geeignet oder ungeeignet sein kann. Ebenso ist zu folgern, daß Gläser bei Bestrahlungen mit polychromatischem Licht, in dem sowohl verändernde als auch umkehrende Strahlung vorhanden ist, nur bis zu einer gewissen Schichtdicke stark umgewandelt werden können, die nicht unbedingt mit der Grenze der Durchlässigkeit für die verändernde Strahlung identisch sein muß. Das gilt natürlich nur, wenn die verändernde Strahlung erheblich absorbiert wird, die umkehrende Strahlung dagegen wenig. Es kann also von einer Behinderung der photochemischen Veränderung in einem Glase durch umkehrende Strahlung gesprochen werden, wie ja auch hohe Temperatur während der Bestrahlung eine Veränderung verhindern kann[19]).

So mögen dann die vorliegenden Beobachtungen abgeschlossen werden mit einer Betrachtung der zur Klärung der Photochemie des Glases noch offenen Fragen.

Da in dieser Arbeit gezeigt wurde, daß gerade besonders reine und sehr einfach zusammengesetzte Gläser in hohem Maße photochemische Umwandlungen erleiden können, wird man dazu geführt, die an diesen Gläsern beobachteten Veränderungen mit den an den Alkalihalogeniden beobachteten Umwandlungsprozessen zu vergleichen (siehe die zusammenfassende Behandlung von H. Lorenz)[20]). Die Verfärbung im Sichtbaren durch ultraviolettes Licht könnte Ähnlichkeit haben mit der Bildung von F-Zentren nach dem subtraktiven (photochemischen) Verfahren, bei dem Licht der ultravioletten Absorptionsbande wirksam ist.

Ob bei der Veränderung der Absorption im UV von der Bildung von U-Zentren gesprochen werden kann, bleibt noch zweifelhafter, zumal nach den neuesten Feststellungen[21]) zu ihrer Bildung bei den Alkalihalogeniden die Anwesenheit von Wasserstoff erforderlich ist. Man müßte dann unter anderem die Annahme machen, daß bei Gläsern (im Gegensatz zu Kristallen) die Bildung von U-Zentren unter anderen Bedingungen, nämlich z. B. durch Einwirkung von UV-Licht erfolgen kann. Es ist wohl unbedingt nötig, zur verbindlichen Deutung der Vorgänge zusätzliche Beobachtungen wie Leitfähigkeitsmessungen in Verbindung mit quantitativ festzulegenden Bestrahlungen u. a. m. anzuwenden.

---

[19]) Nitschie und Schmutz, Science 71 (1930), 59.

[20]) H. Lorenz, Fortschr. d. Mineralogie, Kristallographie und Petrographie 20 (1936), II, 290.

[21]) Hilsch und Pohl, Göttinger Nachr. (N.F.) (2) 2 (1936), 139.

V. Zusammenfassung.

Durch die Untersuchungen wurde gezeigt, daß reine Na_2O-, K_2O-, SrO- und BaO-SiO_2-Gläser qualitativ in gleicher Weise gegenüber UV-Strahlung empfindlich sind bezüglich ihrer Durchlässigkeit für diese Strahlung.

Licht der Wellenlängen 200 bis 220 (oder 230) $m\mu$ bewirkt, daß die genannten Gläser ihre Durchlässigkeit verändern. Es tritt bei den meisten Gläsern zum Teil eine Verringerung, zum Teil eine Erhöhung der Durchlässigkeit auf. Die Grenze zwischen den beiden Zonen konnte mit einiger Genauigkeit festgestellt werden. Die Alkaligläser weisen nach der Bestrahlung eine Durchlässigkeitserhöhung im Gebiet von 230 bis 245 $m\mu$ auf, dagegen eine Erniedrigung im Gebiet von 245 $m\mu$ bis ins sichtbare Gebiet hinein; vielfach verschiebt sich die Grenze der beiden Gebiete bis zu 270 $m\mu$. Die Erdalkaligläser, die bezüglich ihrer UV-Durchlässigkeit und Bestrahlungsänderungen noch nicht untersucht worden sind, verhalten sich ähnlich, zeigen aber schwächere Durchlässigkeitsänderungen, wobei die Grenze in die Gegend von 280 bis 290 $m\mu$ rückt. Auch Versuche an ziemlich reinen Dreistoffsystemen, Gläsern, die neben CaO und SiO_2 eines der Oxyde Na_2O, K_2O, SrO oder BaO enthalten, von denen schon einige, jedoch ohne nähere Angaben über die zahlenmäßige Zusammensetzung, in der Literatur behandelt worden sind, ergaben teilweise bei nur orientierenden Versuchen ähnliche Resultate. Hierdurch werden Behauptungen von anderer Seite über verschiedenes Verhalten von CaO-SiO_2-Gläsern mit Na_2O oder K_2O widerlegt. Von einer Anzahl Vielstoffgläsern ließen sich zwei sehr reine, ähnlich wie die bisher genannten Gläser durch Wellenlängen unterhalb 230 $m\mu$ verändern. Diese Veränderung tritt sowohl im ultravioletten als auch im sichtbaren Gebiet auf. In einem Falle konnte beobachtet werden, daß ein Glas in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes zwei verschiedene Farben im Sichtbaren zeigt.

Strahlung der Wellenlängen 230 bis 365 $m\mu$ ändert die Durchlässigkeit der oben genannten Zweistoffgläser nicht, wenn sie unbestrahlt waren. Durch kurzwellige Strahlung veränderte Gläser werden durch diese Strahlung wieder ihrem ursprünglichen Zustand nahegebracht.

Wirken verändernde und umkehrende Strahlung gleichzeitig, so heben sich ihre Wirkungen je nach der Intensitätsverteilung der Strahlung mehr oder weniger auf.

Weiterhin wurden Einstoffgläser untersucht, von denen bisher nach der Literatur nur SiO_2 bestrahlt wurde. Es wurde festgestellt, daß das Einstoffglas B_2O_3 gegen Hg-Strahlung praktisch unempfindlich ist, während das Einstoffglas GeO_2 hierdurch stark seine Durchlässigkeit verringert. Bei diesem letzteren setzt eine Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 $m\mu$ die Durchlässigkeit herab, während nachträglich Licht der Wellenlänge 365 $m\mu$ die Durchlässigkeit wieder verbessert.

Für eins der oben erwähnten Vielstoffgläser, das durch Wellenlängen unterhalb 230 $m\mu$ verändert wird, wurde festgestellt, daß es durch kleine Zusätze von Kobaltoxyd in der Weise sensibilisiert wird, daß die wirksame UV-Strahlung bis zu den Wellenlängen 254 und 265 $m\mu$ hinaufreicht. Dabei wurde beobachtet, daß diese letzteren Wellenlängen auch schwach umkehrend wirken können, wenn das Glas vorher durch kürzere Wellenlängen stark verändert worden war.

Bekanntlich setzt ein Gehalt der Gläser an Eisen und Titan die UV-Durchlässigkeit herab. Durch die Untersuchung wurde nun die von anderen Seiten aufgestellte Behauptung, daß auch die Veränderungen auf dem Gehalt der Gläser an Eisen und Titan beruhe, für Zweistoffgläser mit ungefähr normalem Gehalt an Eisen- und Titanoxyd widerlegt. Strahlungsempfindlich ist bei diesen Gläsern nicht die Eisenverbindung im Glas, sondern das Grundglas selbst.

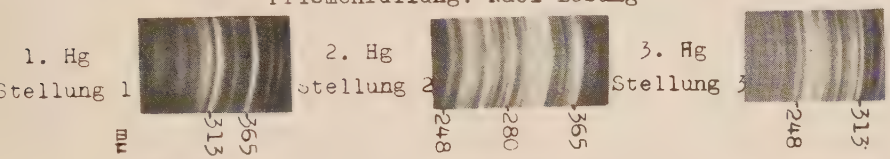
Die vorliegende Arbeit wurde mit Genehmigung von Herrn Direktor Dr. K. Mey in dem Versuchslaboratorium der Osram G. m. b. H., Komm.-Ges., Werk A, Berlin, ausgeführt.

Für seine Beratung bei der Fertigstellung der Arbeit danke ich Herrn Direktor Dr. R. Jacoby. Ganz besonders fühle ich mich Herrn Dr. W. Düsing für seine Anregung zu dieser Arbeit und für seine ständige Unterstützung bei ihrer Abfassung zu Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt für seine freundliche Anteilnahme an den Fortschritten der Versuche und ihm und Herrn Prof. Dr. H. Stuart für die Übernahme des Referates.

Bild 5.

Spektralaufnahmen bei verschiedenen Prismenfüllungen und Einstellungen.

Prismenfüllung: NaCl-Lösung



Prismenfüllung: H_2O

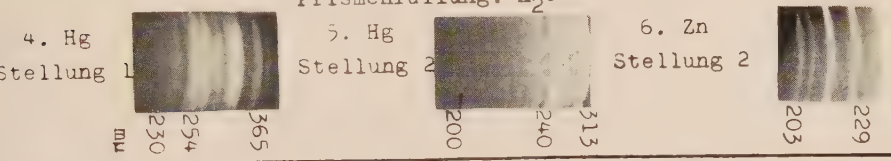


Bild 14.

Entfarbung von Zweistoffglasern mit spektral zerlegtem Hg-Licht.

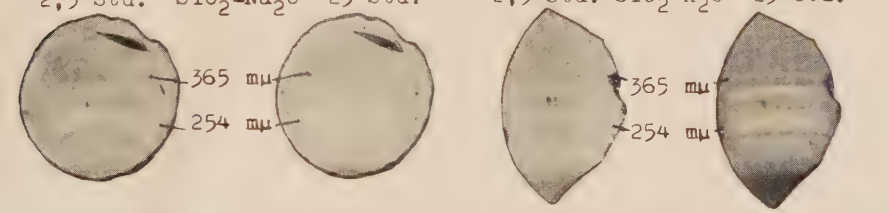


Bild 15.

Bestrahlung mittels Linsenabbildung ohne chromatische Korrektion bei Schnittweite für Wellenlänge (in mμ):

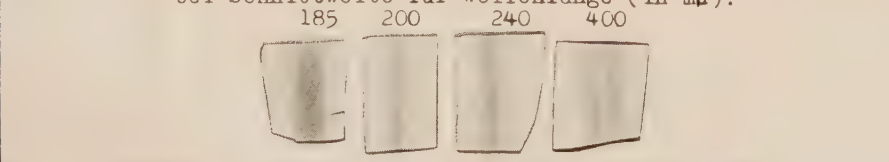


Bild 20.

Bestrahlungen von Zweistoffgläsern mit dem Hg-Spektrum.

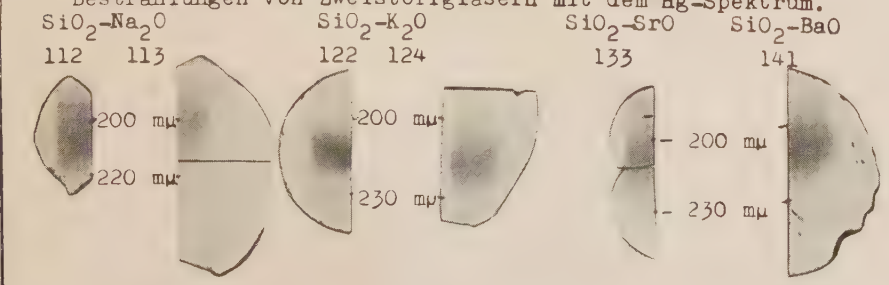


Bild 21.

Feststellung der Ueberlagerungswirkung gegensätzlich wirkender Strahlung bei einem K_2O-SiO_2-Glas.

Bestrahlung mit dem Hg-Spektrum 200 - 215 mμ und zusätzlich umkehrender Strahlung 230 mμ.

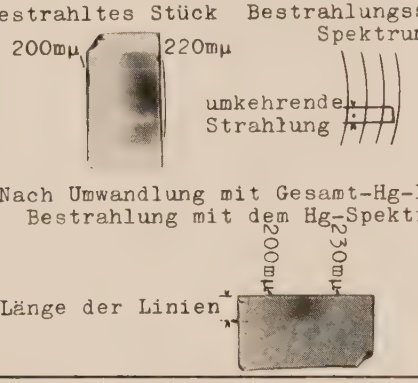


Bild 23.

Bestrahlungen von Dreistoffgläsern mit dem Hg-Spektrum.

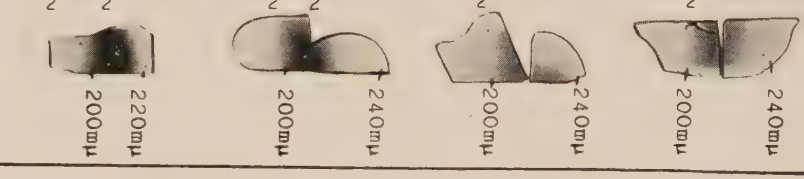
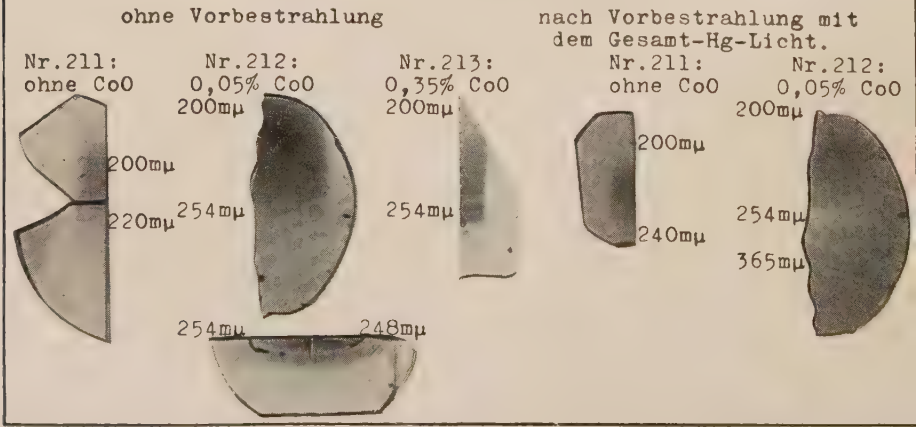


Bild 26.

Bestrahlungen von Vielstoffgläsern mit verschiedenem CoO-Gehalt mit dem Hg-Spektrum.



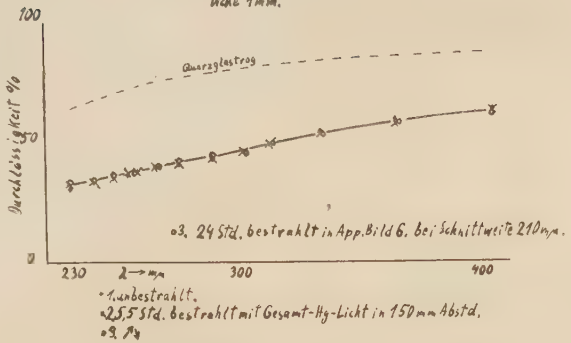
Einstoffgläser.

Bild 9.

a. Glasprobe Nr. 11.

B_2O_3 im Quarzglastrog.

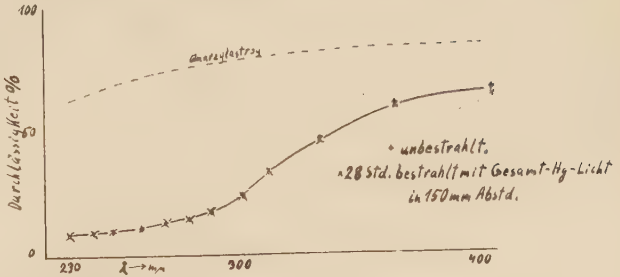
Dicke 1 mm.



b. Glasprobe Nr. 12.

B_2O_3 [Zusatz 0,01 % Fe_2O_3] im Quarzglastrog.

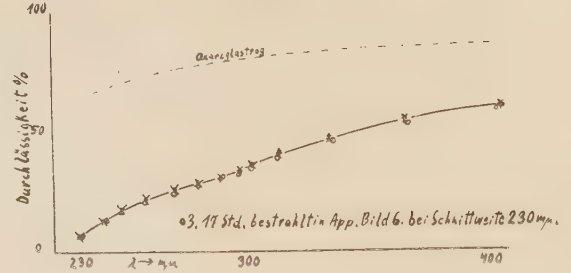
Dicke 1 mm.



c. Glasprobe Nr. 13.

B_2O_3 [Zusatz 0,01 % TiO_2] im Quarzglastrog.

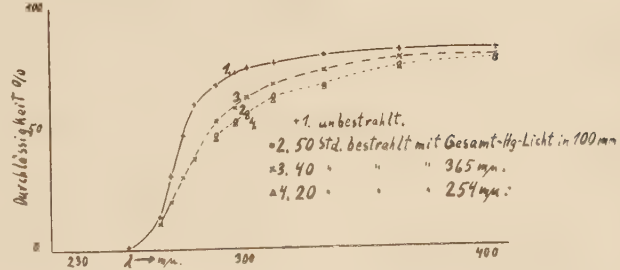
Dicke 1 mm.



d. Glasprobe Nr. 21.

GeO_2.

Dicke 0,34 mm.

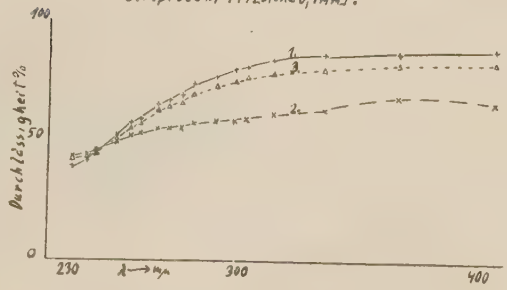


Zweistoffgläser.

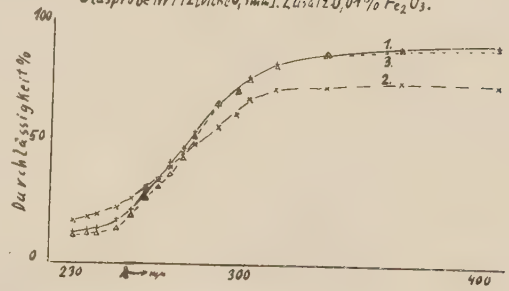
Bild 10.

Zusammensetzung: 20 Mol SiO_2 · 4 Mol Na_2O.

Glasprobe Nr 111 [Dicke 0,4 mm].

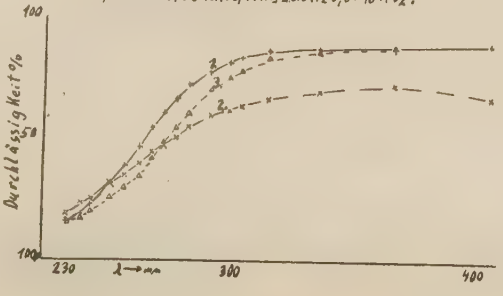


Glasprobe Nr 112 [Dicke 0,4 mm]. Zusatz 0,01 % Fe_2O_3.



+1. ungestrahlt,
×2. 2 Std. bestrahlt mit Gesamt-Hg-Licht in 100 mm Abstand.
△3. 50 Std. " " 254 mμ.

Glasprobe Nr 113 [Dicke 0,4 mm] Zusatz 0,01 % TiO_2.



Glasprobe Nr 114 [Dicke 0,4 mm] Zusatz 0,01 % TiO_2 + 0,01 % Fe_2O_3.

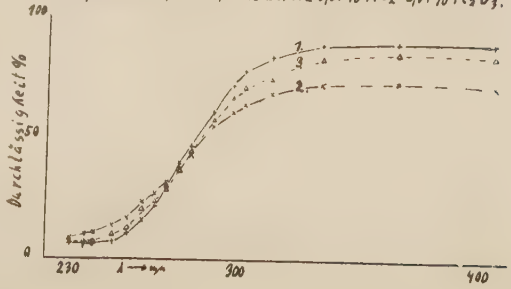
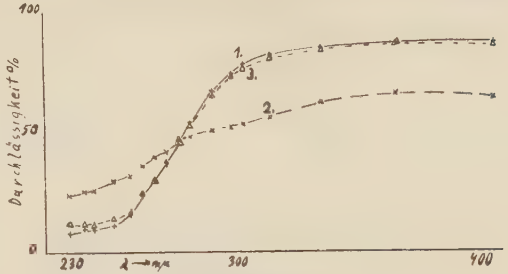


Bild 11.

Zweistoffgläser.

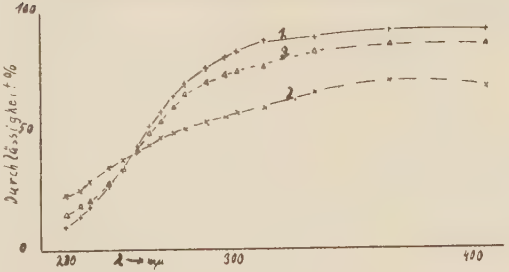
Zusammensetzung: 20 Mol SiO_2 · 2,5 Mol K_2O.

Glasprobe Nr. 122 [Dicke 0,4 mm] Zusatz: 0,01 % Fe_2O_3.



+ 1. unbestrahlt.
×2. 2 Std. bestrahlt mit Gesamt-Hg-Licht in 100 mm Abstand.
△3. 50 Std. " " 254 mμ.

Glasprobe Nr 123 [Dicke 0,4 mm] Zusatz: 0,01 % TiO_2.



Glasprobe Nr 124 [Dicke 0,4 mm] Zusatz: 0,01 % TiO_2 + 0,01 % Fe_2O_3.

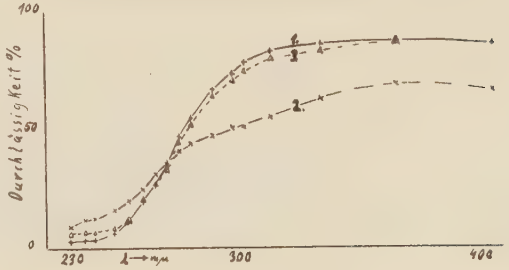
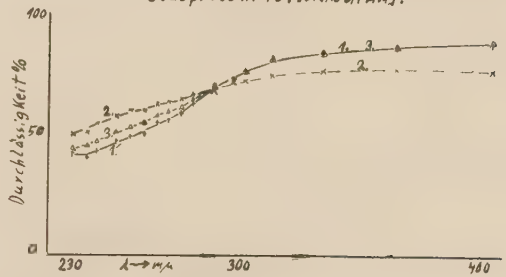


Bild 12.

Zweistoffgläser.

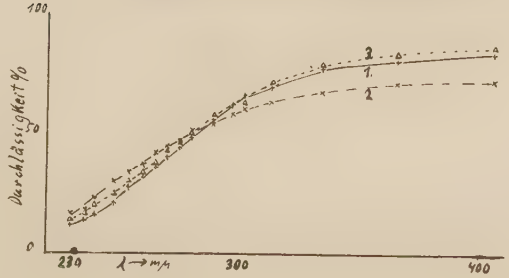
Zusammensetzung 20 Mol SiO_2 · 10,5 Mol SrO.

Glasprobe Nr 131 [Dicke 0,4 mm].

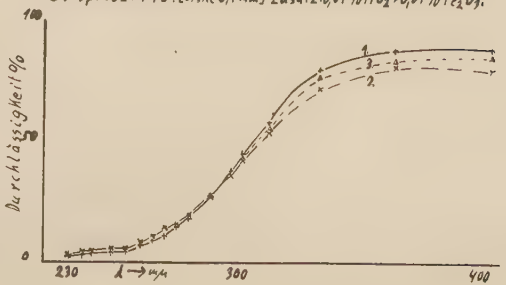


+ 1. unbestrahlt.
× 2. 2 Std. bestrahlt mit Gesamt-Hg-Licht in 100 mm Abstand.
△ 3. 50 std " " 254 mμ.

Glasprobe Nr 133 [Dicke 0,4 mm] Zusatz: 0,01 % TiO_2.



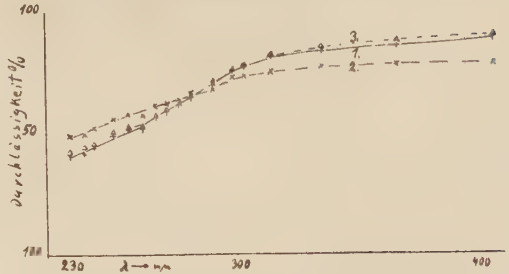
Glasprobe Nr 134 [Dicke 0,4 mm] Zusatz: 0,01 % TiO_2 + 0,01 % Fe_2O_3.



Zweistoffgläser.

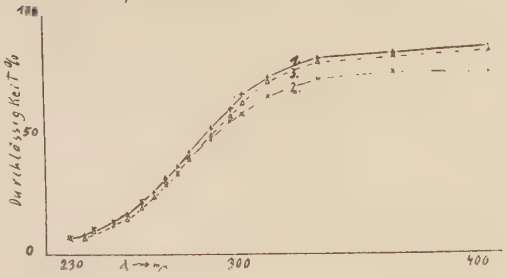
Zusammensetzung 20 Mol SiO_2 · 7,5 Mol BaO.

Glasprobe Nr 141 [Dicke 0,4 mm].



• 1. unbestrahlt.
×2. 2 Std. bestrahlt mit gesamtem Licht in 100 mm Abstand.
△3. 50 " " " 254 mμ.

Glasprobe Nr 143 [Dicke 0,4 mm] Zusatz 0,01% TiO_2.



Glasprobe Nr 144 [Dicke 0,4 mm] Zusatz 0,01% TiO_2 + 0,01% Fe_2O_3.

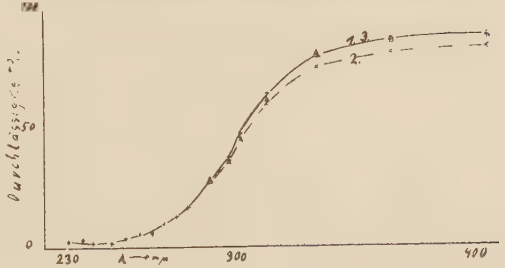
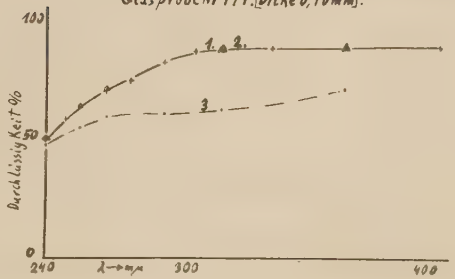


Bild 16.

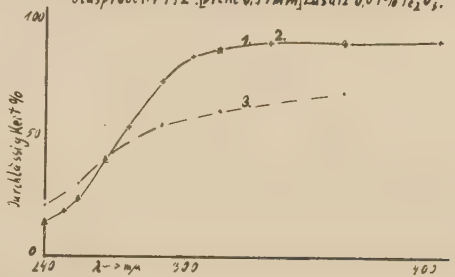
Zweistoffgläser:

Zusammensetzung: 20 Mol SiO_2 · 4 Mol Na_2O.

Glasprobe Nr 111. [Dicke 0,40 mm].

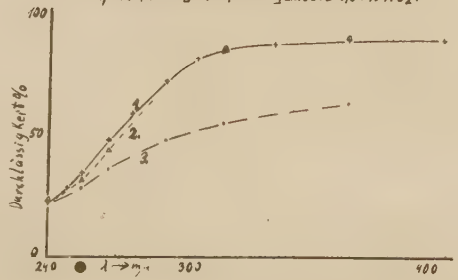


Glasprobe Nr 112. [Dicke 0,49 mm] Zusatz 0,01% Fe_2O_3.

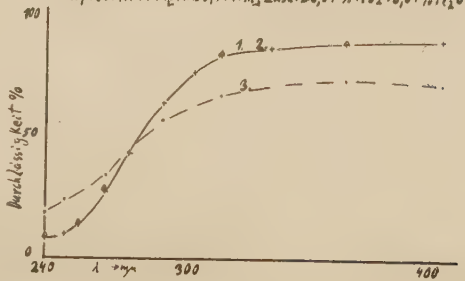


+1. unbestrahlt.
2. 5 Std bestrahlt mit Quecksilber-Licht begrenzt durch Li Br Filter in App. Bild 6 bei Schichtweite 230 mμ.
3. 6 Std " " 203–210 mμ (1 H_2O Prisma).

Glasprobe Nr 113 [Dicke 0,39 mm] Zusatz: 0,01% TiO_2.



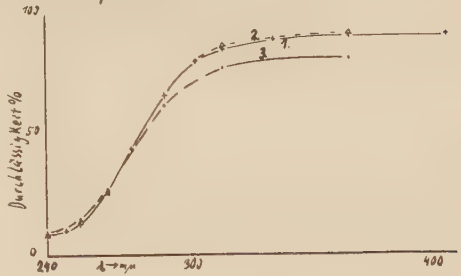
Glasprobe Nr 114. [Dicke 0,93 mm] Zusatz: 0,01% TiO_2 + 0,01% Fe_2O_3.



Zweistoffgläser.

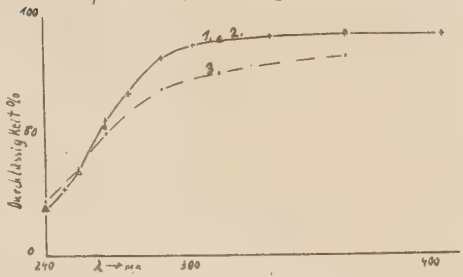
Zusammensetzung: 20 Mol SiO_2 · 2,5 Mol K_2O.

Glasprobe Nr 122. [Dicke 0,41 mm] Zusatz 0,01 % Fe_2O_3.



+ 1. unbestrahlt.
± 2. 5 Std. bestrahlt mit Quecksilberlicht begrenzt durch Br-Filter in App. Bild 6 bei Schnittwelle 230 mμ.
· 3. 6 " · 209 - 210 mμ (1 H_2O - Prisma).

Glasprobe Nr 123. [Dicke 0,40 mm] Zusatz 0,01 % TiO_2.



Glasprobe Nr 124. [Dicke 0,43 mm] Zusatz 0,01 % TiO_2 + 0,01 % Fe_2O_3.

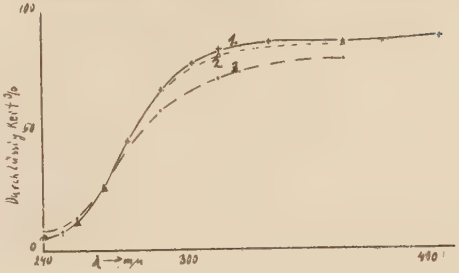
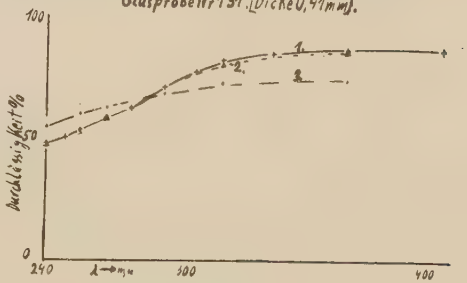


Bild 18.

Zweistoffgläser.

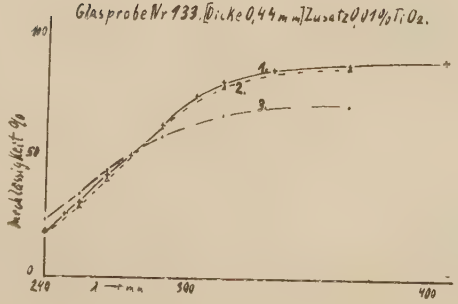
Zusammensetzung: 20 Mol SiO_2 · 10,5 Sr_2O.

Glasprobe Nr 131. [Dicke 0,41 mm].

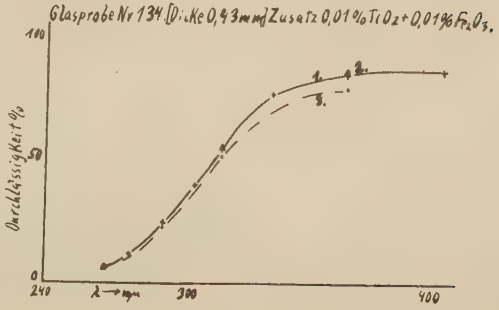


+1. unbestrahlt.
2. 5 Std. bestrahlt mit Quecksilber-Licht begrenzt durch Lib-Filter, in App. Bild 6 bei Schichtweite 230 mμ.
3. 6 Std. " " 203–210 mμ (1 H_2O-Prisma).

Glasprobe Nr 133. [Dicke 0,44 mm] Zusatz 0,01 % TiO_2.

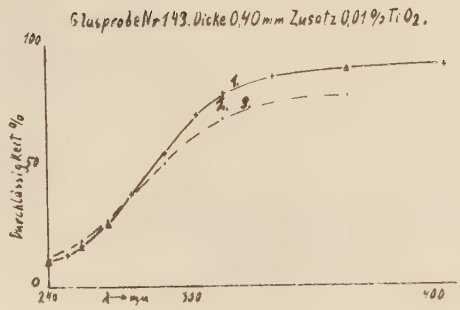


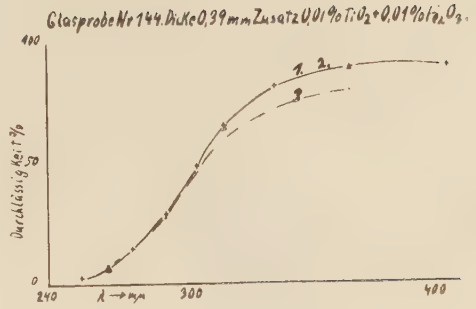
Glasprobe Nr 134 [Dicke 0,43 mm] Zusatz 0,01 % TiO_2 + 0,01 % Fe_2O_3.



Zweistoffgläser:

Zusammensetzung: 20 Mol SiO_2 · 7,5 Mol BaO.





+1 unbestrahlt.
2. 5 Std. bestrahlt mit Quecksilber-Licht begrenzt durch Lib. Filter s. App. Bild 6 bei Schichtenweite 230 mμ.
3. 6 Std. " " 203-210 mμ (1 H_2O-Prisma).

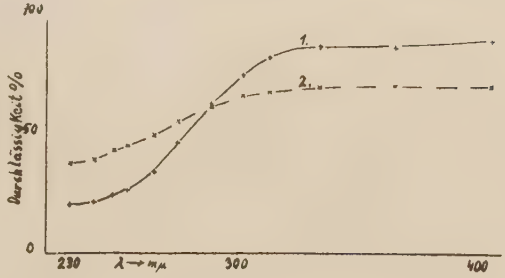
Dreistoffgläser.

Bild 22

Glasprobe Nr 155.

Zusammensetzung: 20 Mol SiO_2 · 2,5 Mol K_2O · 4,2 Mol CaO.

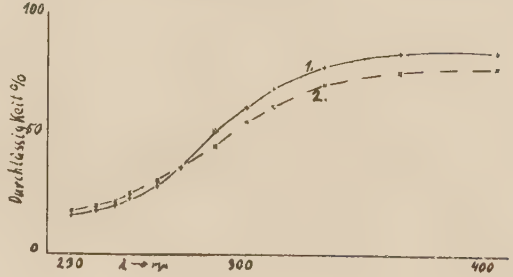
Dicke 0,41 mm.



Glasprobe Nr 156.

Zusammensetzung: 20 Mol SiO_2 · 7,5 Mol BaO · 4,2 Mol CaO.

Dicke 0,41 mm.



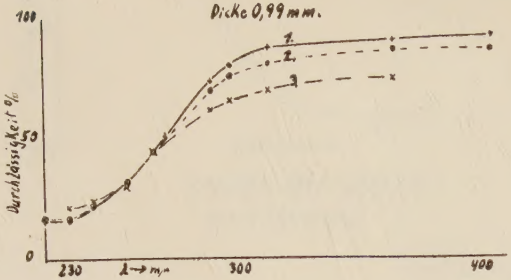
+1. unbestrahlt.
+2. 30' mit Gesamt-Hg-Licht bestrahlt in 100 mm Abstand.

Mehrstoffgläser.

Glasprobe Nr 211.

SiO_2-Na_2O-K_2O-CaO-ZnO-B_2O_3-Glas.

Dicke 0,99 mm.

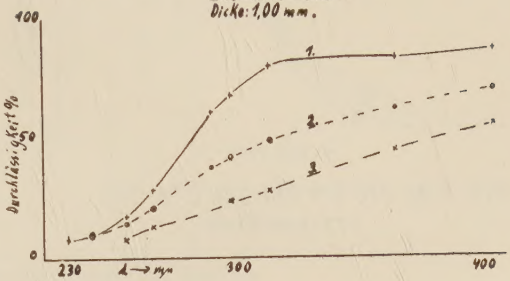


Glasprobe Nr 212.

Dieselbe Zusammensetzung wie Glas Nr 211.

Zusatz: 0,05% Co_3O_4.

Dicke: 1,00 mm.



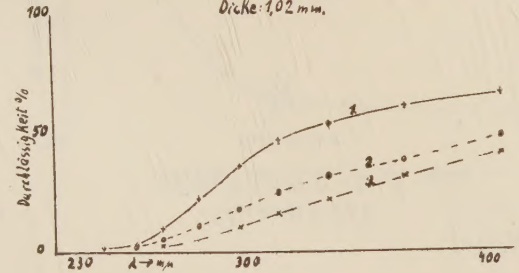
*1. unbestrahlt.
*2. 5 u. 10 Std bestrahlt in App Bild 6 bei Schnittweite 230 mμ mit Li Br-Filter.
*3. 5, 10 u. 15 " " " " " " ohne " "

Glasprobe Nr 213.

Dieselbe Zusammensetzung wie Glas Nr 211.

Zusatz: 0,35% Co_3O_4.

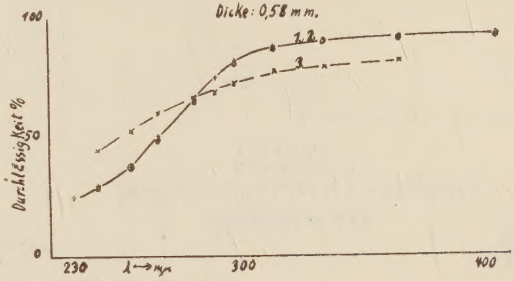
Dicke: 1,02 mm.



Glasprobe Nr 223.

SiO_2-Na_2O-K_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-Glas.

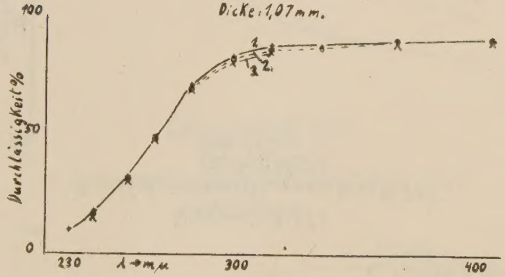
Dicke: 0,58 mm.



Mehrstoffgläser.

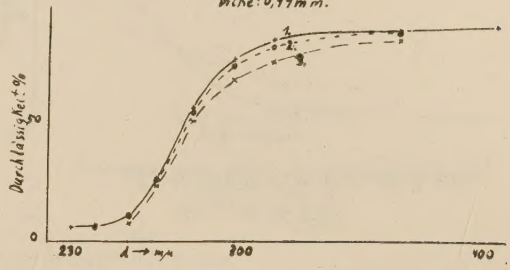
Glasprobe Nr 221.

SiO_2-Na_2O-K_2O-B_2O_3-Al_2O_3-Glas.



Glasprobe Nr 222.

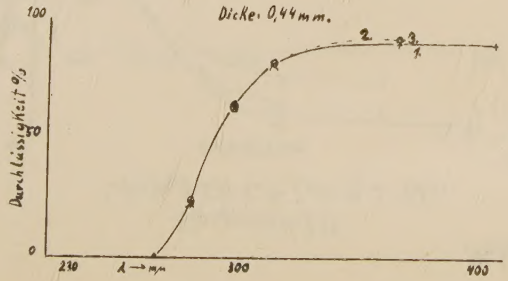
Dieselbe Zusammensetzung wie Glas Nr 221.
Zusatz: 0,1% TiO_2.
Dicke: 0,99 mm.



*1. unbestrahlt.
*2. 5 u 10 Std bestrahlt in App Bild 6 bei Schnittweite 230 mμ mit Li Br-Filter.
*3. 5, 10 u 15 " " " " " " " ohne " "

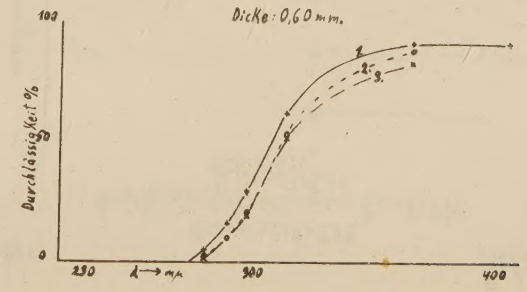
Glasprobe Nr 224.

SiO_2-K_2O-B_2O_3-Al_2O_3-Glas.



Glasprobe Nr 225.

SiO_2-Na_2O-K_2O-MgO-CaO-BaO-Al_2O_3-Glas.



Lebenslauf.

Ich wurde am 23. Oktober 1909 als Sohn des Buchdruckergehilfen Georg Zincke in Rixdorf (Berlin) geboren. Nach vierjährigem Besuch (von Ostern 1916 bis Ostern 1920) der Volksschule in Berlin-Neukölln und Berlin-Friedenau und anschließend neunjährigem Besuch des Reformrealgymnasiums (Rheingauschule) zu Friedenau legte ich Ostern 1929 in dieser die Reifeprüfung ab. Anschließend begann ich mit dem Studium der Physik und Mathematik an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, an der ich bis zum Juli 1933 immatrikuliert war.

Während meines Studiums war ich mit Unterbrechungen als Werkstudent in verschiedenen Laboratorien der Osram G. m. b. H., Komm.-Ges., Werk A, beschäftigt. Zur Zeit bin ich dort im Versuchslaboratorium als Werkstudent tätig.